



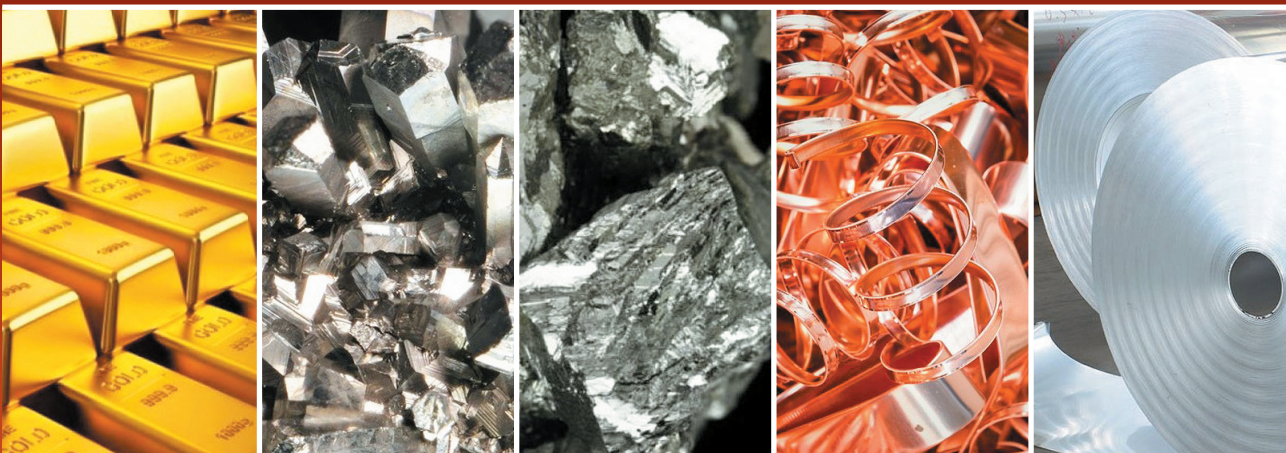
Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт новых материалов
и технологий**

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Мальцева Т. В., Озерец Н. Н.,
Левина А. В., Ишина Е. А.

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
для студентов вуза, обучающихся
по направлению подготовки
22.03.02, 22.04.02 — Metallургия,
22.03.01, 22.04.01 — Материаловедение
и технологии материалов

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2019

УДК 669.2/.8.017(075.8)

ББК 34.23я73

Ц27

Авторы:

Т. В. Мальцева, Н. Н. Озерец, А. В. Левина, Е. А. Ишина

Рецензенты:

кафедра «Технология металлов» Уральского государственного лесотехнического университета (завкафедрой, доц., канд. техн. наук *В. В. Илюшин*);
заведующий Лабораторией деформирования и разрушения УрО РАН, проф., д-р техн. наук *С. В. Гладковский*

Научный редактор — проф., д-р техн. наук *М. А. Филиппов*

Цветные металлы и сплавы : учебное пособие / Т. В. Мальцева, Н. Н. Озерец, Ц27 А. В. Левина, Е. А. Ишина. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 176 с.

ISBN 978-5-7996-2598-6

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлениям «Металлургия» и «Материаловедение и технологии материалов». В издании рассмотрены закономерности формирования структуры при затвердевании, пластической деформации и термической обработке цветных металлов; показана взаимосвязь структуры со свойствами металлов и сплавов. Теоретическая часть основных разделов курса поможет студентам понять и объяснить полученные при выполнении лабораторных работ закономерности и механизмы формирования структуры и свойств цветных металлов и сплавов при различных термических и термомеханических обработках.

Библиогр.: 13 назв. Рис. 81. Табл. 35.

УДК 669.2/.8.017(075.8)

ББК 34.23я73

Учебное издание

Мальцева Татьяна Викторовна, **Озерец** Наталья Николаевна,
Левина Анна Владимировна, **Ишина** Елена Александровна

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Редактор Н. П. Кубыщенко
Верстка О. П. Игнатьевой

Подписано в печать 15.03.2019. Формат 70×100/16. Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 14,2.
Уч.-изд. л. 9,0. Тираж 40 экз. Заказ 67

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5. Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13. Факс: +7 (343) 358-93-06. <http://print.urfu.ru>

ISBN 978-5-7996-2598-6

© Уральский федеральный
университет, 2019

Оглавление

Предисловие	5
Глава 1. Алюминий и его сплавы.....	6
1.1. Основы термической обработки алюминиевых сплавов.....	14
1.2. Деформируемые термически неупрочняемые алюминиевые сплавы	25
1.3. Деформируемые термически упрочняемые алюминиевые сплавы	27
1.4. Литейные алюминиевые сплавы	40
1.5. Области применения.....	53
Глава 2. Магний и его сплавы.....	55
2.1. Общие особенности структуры и свойств магния и его сплавов	56
2.2. Термическая обработка магниевых сплавов	64
2.3. Закономерности структурных изменений при деформации магниевых сплавов	66
2.4. Литейные магниевые сплавы.....	68
2.4.1. Высокопрочные литейные магниевые сплавы	69
2.4.2. Жаропрочные литейные магниевые сплавы	74
2.5. Деформируемые магниевые сплавы.....	76
2.5.1. Высокопрочные деформируемые магниевые сплавы ...	77
2.5.2. Жаропрочные деформируемые магниевые сплавы, легированные РЗМ	80
2.5.3. Ультралегкие деформируемые магниевые сплавы на базе системы Mg–Li.....	80
Глава 3. Титан и его сплавы.....	83
3.1. Общие структуры и свойства титана и его сплавов	84
3.1.1. Влияние примесей и легирующих элементов на структуру и свойства титановых сплавов	84
3.1.2. Типичные структуры титановых сплавов	91

3.2. Промышленные титановые сплавы	97
3.2.1. Деформируемые титановые α - и псевдо- α -сплавы.....	98
3.2.2. Деформируемые ($\alpha+\beta$)-сплавы	102
3.2.3. Деформируемые β - и псевдо- β -сплавы	104
3.2.4. Литейные титановые сплавы.....	105
Глава 4. Медь и ее сплавы	107
4.1. Микроструктура и свойства латуней.....	114
4.1.1. Латунни, обрабатываемые давлением.....	116
4.1.2. Литейные латунни	120
4.2. Микроструктура и свойства бронз	120
4.2.1. Оловянные бронзы	122
4.2.2. Безоловянные бронзы	125
4.3. Медно-никелевые сплавы	129
Глава 5. Благородные металлы и сплавы на их основе	133
5.1. Золото	134
5.2. Серебро.....	140
5.3. Платина	141
5.4. Обработка и ее влияние на свойства благородных металлов....	145
5.5. Сплавы благородных металлов.....	151
5.6. Тройные системы сплавов	161
5.7. Особенности производства сплавов	165
5.8. Сплавы с особыми свойствами.....	169
5.9. Припой	172
Библиографический список	175

Предисловие

Вопросы, касающиеся изучения цветных металлов и сплавов на их основе, имеют место как в самостоятельных учебных дисциплинах, таких как: «Металлургия цветных металлов», «Цветные металлы и сплавы», так и являются частью курсов «Материаловедение», «Металловедение», «Технология конструкционных материалов». В зависимости от направления, профиля и специальности студенты будут изучать учебное пособие в разном объеме с разной глубиной проработки.

В учебное пособие включены разделы, касающиеся легких, тяжелых и благородных металлов и сплавов на их основе. Представлены физические, механические, химические и особые свойства цветных металлов. Рассмотрены диаграммы состояния. Описаны особенности формирования структуры, фазового состава при различных обработках. Приведена маркировка цветных сплавов. В учебном пособии есть ссылки на ГОСТы и другую нормативно-техническую документацию, действующую в настоящее время.

При подготовке учебного пособия авторы — преподаватели кафедры металловедения использовали многолетний опыт работы, как свой, так и кафедры. В работу включены материалы, подготовленные профессорами кафедры С. В. Грачевым и Л. А. Мальцевой по металлографии цветных металлов и сплавов.

Глава 1.

Алюминий и его сплавы

Первые крупинки алюминия были получены датским ученым Эрстедом (1825) и немецким химиком Велером (1827). Промышленный способ получения чистого алюминия разработали американец Чарльз Холл и француз Поль Эру (1886). До конца XIX столетия алюминий был дорогим металлом, лишь немного дешевле золота.

Началом промышленного выпуска алюминия считают 1890 г. С 1854 по 1890 гг. в мире произведено 200 т алюминия; 1890–1899 гг. — 28000 т, за один 1930 г. — 270000 т, за 1968 г. — 8386200 т. В 1960-е годы годовой прирост мирового производства алюминия составлял около 15 %, а в последние годы не превышает 5 %.

В начале XX века алюминий применяли только в чистом виде. Применение алюминиевых сплавов начинается с открытия в 1906 г. немецким ученым Вильмом первого термически упрочняемого сплава — дуралюмина: 4,0 % Cu, 0,5 % Mg, 0,5 % Mn. Сейчас сплавы типа дуралюмина Д1 и Д16, имеющие наряду с высокой прочностью 400–500 МПа небольшую плотность, широко распространены в современной промышленности.

По удельной прочности (отношение временного сопротивления к плотности) алюминиевые сплавы значительно превосходят стали. Это обеспечило широкое применение алюминиевых сплавов в авиации и ракетной технике.

Алюминий и его сплавы отличаются высокой технологичностью, хорошо деформируются, из них легко можно получать изделия сложной формы. Алюминий и ряд его сплавов обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью. По электропроводности он уступает только серебру, меди и золоту.

Температура плавления алюминия составляет 660 °С. Плотность алюминия 2,7 г/см³, ГЦК-решетка с периодом 0,40412 нм при 20 °С. Алюминий имеет также высокую тепло- и электропроводность. Электропроводность алюминия чистоты 99,5 % составляет 62,5 % от электропроводности меди. Алюминий — парамагнитный металл. Модуль Юнга алюминия равен 70 ГПа, что довольно высоко, но значительно меньше, чем у сталей.

Алюминий — химически активный металл. Однако при окислении (взаимодействии с кислородом воздуха) на поверхности образуется плотная пленка окисла Al_2O_3 , которая защищает его от дальнейшего взаимодействия с окружающей средой на воздухе. При комнатной температуре толщина этой пленки составляет 5–10 нм. При нагреве до температуры плавления толщина окисной пленки возрастает до 200 нм. Окись алюминия имеет удельный объем, близкий к удельному объему алюминия, поэтому пленка плотная (без трещин).

Некоторые разбавленные кислоты взаимодействуют с алюминием сильнее, чем концентрированные. Концентрированная холодная азотная кислота не растворяет алюминий, а разбавленная — разрушает очень быстро. То же относится и к серной кислоте.

Алюминий устойчив во многих органических кислотах: уксусной, лимонной, винной и др.

Алюминий быстро растворяется в растворах едких щелочей. При комнатной температуре алюминий не взаимодействует с водой, парами воды, CO , CO_2 , при высоких температурах реагирует с ними. Энергичное взаимодействие алюминия с парами воды начинается с 500 °С и резко ускоряется при плавлении по реакции: $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$.

Специфическим свойством алюминия, которое определило его применение в атомных реакторах, является его способность поглощать нейтроны. Алюминий не дает ни с одним из элементов ряд непрерывных твердых растворов.

Известно, что неограниченные твердые растворы образуются при соблюдении следующих правил (правила Юм-Розери):

- 1) элементы должны иметь кристаллические решетки одного типа;
- 2) атомные диаметры элементов должны отличаться не более чем на 8–15 %;
- 3) элементы должны иметь близкие электрохимические свойства, что наблюдается при сходстве электронного строения их атомов.

Многие металлы имеют сходную с алюминием решетку (ГЦК). Из них благоприятный размерный фактор (различие в атомных радиусах менее 8,0 %) имеют такие металлы, как Pd, Pt, Ag, Au. Однако все эти металлы имеют сильно отличающиеся от алюминия электронные строения.

Ограниченную растворимость с алюминием имеют следующие металлы, ат. %:

Zn	— 65,5	Si	— 1,5	Cd	— 0,089
Ag	— 23,8	Mn	— 0,71	Zr	— 0,089
Li	— 16,2	Cr	— 0,37	Fe	— 0,03
Mg	— 18,9	V	— 0,2	Na	— 0,0035
Ga	— 5,5	Sc	— 0,35		
Cu	— 2,5	Ti	— 0,146		

Первичный алюминий в России производят по ГОСТ 11069–74 и маркируют буквой А, за которой следуют цифры, указывающие десятые, сотые или тысячные доли процента содержания алюминия. Например, А995 содержит 99,995 % Al; А99 — 99,99 % Al; А7 — 99,7 % Al; А0 — 99,0 % Al. В табл. 1.1 приведен химический состав алюминия.

Таблица 1.1

Марки первичного алюминия (ГОСТ 11069–74)

Марка	Химический состав, %				Марка	Химический состав, %			
	Al	Примеси, не более				Al	Примеси, не более		
		Fe	Si	Всего			Fe	Si	Всего
Особой чистоты					Технической чистоты				
A999	99,999	—	—	0,001	A85	99,85	0,09	0,06	0,15
Высокой чистоты					A8	99,8	0,12	0,10	0,20
A995	99,995	0,0015	0,0015	0,005	A7	99,7	0,16	0,16	0,30
A99	99,99	0,003	0,003	0,010	A6	99,6	0,25	0,20	0,40
A97	99,97	0,015	0,015	0,03	A5	99,5	0,30	0,30	0,50
A95	99,95	0,030	0,030	0,05	A0	99,0	0,50	0,50	1,0
					A5E*	99,5	0,35**	0,12	0,50

* Сумма Ti + V + Mn + Gr < 0,01 %.

** Железа не менее 0,18 %.

Металлургические заводы выпускают алюминий трех сортов:

- 1) особой чистоты А999;
- 2) высокой чистоты А995, А99, А97, А95;
- 3) технической чистоты А85, А8, А7, А6, А5, А0.

Основные примеси в первичном алюминии — железо и кремний. Железо практически не растворяется в алюминии, а кремний мало растворяется в твердом алюминии (рис. 1.1 и 1.2).

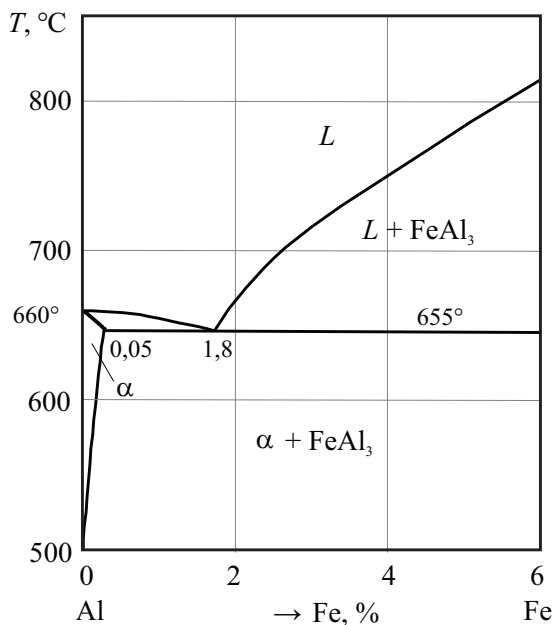


Рис. 1.1. Диаграмма состояния системы Al–Fe

При совместном содержании железа и кремния эти элементы образуют с алюминием тройные промежуточные фазы переменного состава, обозначаемые буквами α и β . Фазе α приписывают формулу Fe_2SiAl_8 , а фазе β — FeSiAl_5 . Кроме того, в техническом алюминии образуется соединение Al_3Fe , наблюдающееся в структуре в виде игл и существенно снижающее его пластичность. В зависимости от соотношения Fe/Si может развиваться либо эвтектическая, либо перитектическая реакция. Так, при низком соотношении Fe/Si кристаллизуется двойная эвтектика $\text{Al} + \beta$ или $\text{Al} + \text{Si}$, а затем образуется тройная эвтектика. В этом случае первичная кристаллизация Al идет вблизи 660°C , а тройная эвтектика кристаллизуется при 576°C . Технический

алюминий с таким широким интервалом кристаллизации склонен к образованию горячих трещин при полунепрерывном литье слитков. Чтобы предотвратить брак по горячим трещинам, необходимо повысить температуру конца кристаллизации. Для этого следует поддерживать отношение $Fe/Si > 1$.

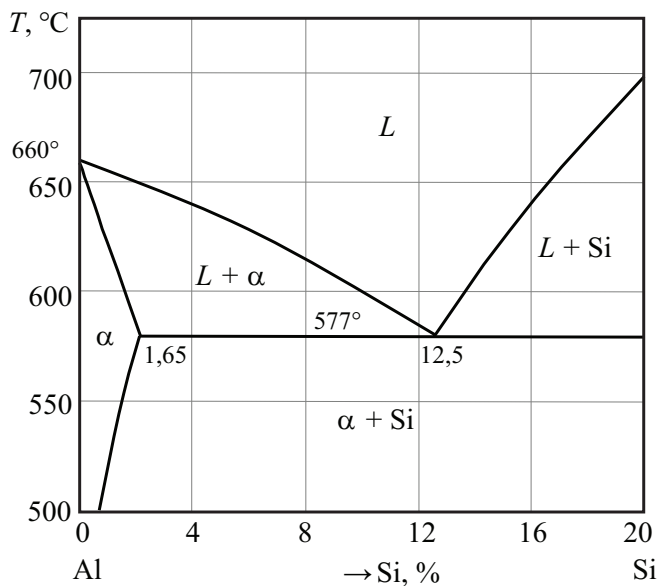


Рис. 1.2. Диаграмма состояния системы Al–Si

Легирование алюминия различными элементами осуществляется для повышения прочности. С основными компонентами промышленных сплавов алюминий дает двойные системы эвтектического типа (см. рис. 1.3). Со многими элементами алюминий образует двойные, тройные и более сложные интерметаллиды, как кристаллизующиеся из расплава, так и выделяющиеся из твердого раствора на базе алюминия при отжиге и старении.

Все алюминиевые сплавы делятся на деформируемые и литейные (см. рис. 1.4). Главной структурной составляющей деформируемых сплавов является твердый раствор на основе алюминия, а объемная доля хрупких интерметаллидов сравнительно невелика (до $\sim 10\%$), что обеспечивает деформируемость этих сплавов.

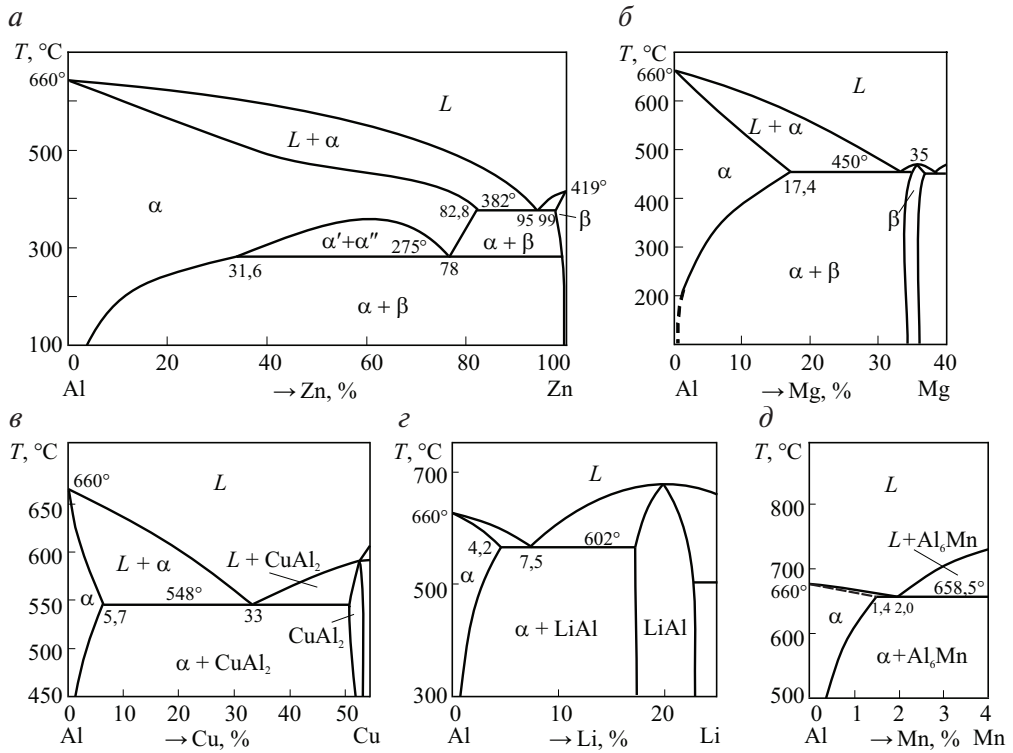


Рис. 1.3. Диаграммы состояния систем Al–Zn — а, Al–Mg — б, Al–Cu — в, Al–Li — г и Al–Mn — д

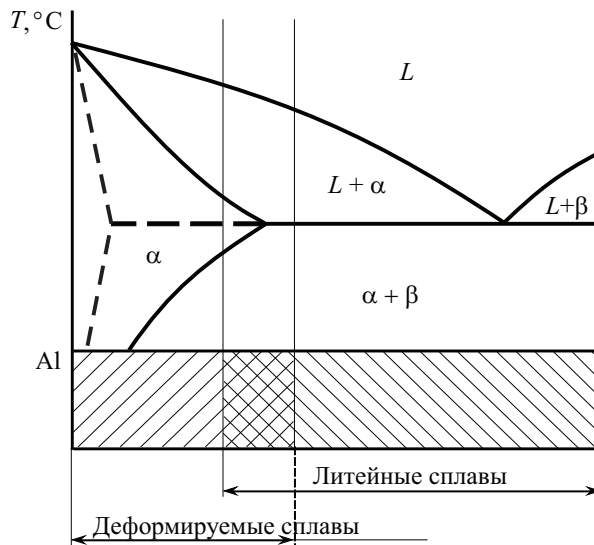


Рис. 1.4. Области деформируемых и литейных алюминиевых сплавов

Для обозначения промышленных деформируемых сплавов используют буквенно-цифровую и буквенную маркировку, причем цифра в марке чаще всего не обозначает концентрацию легирующих элементов. Позднее была введена единая маркировка из одних цифр. Первая цифра во всех марках (1) обозначает основу сплава — алюминий. Вторая цифра в марке несет главную смысловую нагрузку, указывая систему, являющуюся основой данного сплава:

- 0 — технический алюминий;
- 1 — система Al—Cu—Mg;
- 2 — система Al—Cu—Mn и Al—Li;
- 3 — система Al—Mg—Si и Al—Mg—Si—Cu;
- 4 — система Al—Mn;
- 5 — система Al—Mg;
- 9 — система Al—Zn—Mg и Al—Mg—Cu;
- 6, 7, 8 — резервные, для возможных новых систем.

Последние две цифры в марке указывают порядковый номер сплава. Новым сплавам присваивают только цифровое обозначение. Маркировка и химический состав деформируемого технического алюминия приведены в табл. 1.2. Деформируемый алюминий используют для получения листа, проволоки, прутков, профиля.

Таблица 1.2

Маркировка и химический состав деформируемого технического алюминия

Марка		Содержание, мас. %		
Буквенная	Цифровая	Al не менее	Fe	Si
			не более	
АДОО	1010	99,70	0,16	0,16
АДО	1011	99,50	0,30	0,30
АД1	1013	99,30	0,30	0,30
АД	1015	98,80	0,50	0,50

Благодаря высокой электропроводности алюминий широко используют в электротехнике, благодаря высокой теплопроводности — в теплообменниках и холодильниках, автомобильных и тракторных радиаторах. Алюминиевые провода легкие, что позволяет устанавливать дорогостоящие мачты высоковольтных передач на большом расстоянии одна от другой.

Высокая коррозионная стойкость во многих органических кислотах позволяет широко применять алюминий для изготовления разнообразной посуды и емкостей, упаковочной фольги.

Если необходима повышенная прочность алюминия, то используют нагартованные полуфабрикаты ($\sigma_b = 150$ МПа, $\delta = 6\%$).

Для повышения прочности деформируемых алюминиевых сплавов, кроме легирования, широко используют нагартовку (наклеп), закалку и старение, а также термомеханическую обработку.

Деформируемый алюминий обозначают буквой Д. Отожженное состояние деформированного полуфабриката обозначают буквой М (мягкие), нагартованное (упрочняемое холодной пластической деформацией) — Н, после закалки и старения — Т, после закалки и искусственного старения на максимальную прочность — Т1, после закалки и перестаривания — Т2.

В табл. 1.3 для сопоставления приведены типичные механические свойства представителей разных групп рассмотренных ниже сплавов, а в табл. 1.4 — состав некоторых термически упрочняемых алюминиевых сплавов.

Таблица 1.3

Типичные механические свойства деформируемых алюминиевых сплавов

Сплав	Вид полуфабриката	Состояние	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
АДО	Лист	М	70	30	32
АМц	Лист	М	130	50	25
АМг2	Лист	М	190	100	23
АМг6	Лист	М	340	170	19
АМг6	Лист	Н	450	350	11
Д1	Прессованный профиль	Т	480	320	14
Д16	Прессованный профиль	Т	520	380	13
АД31	Прессованный профиль	Т1	240	190	12
АВ	Прессованный профиль	Т1	380	300	12
АК6	Поковка	Т1	400	290	12
АК8	Поковка	Т1	480	380	9
АК4-1	Поковка	Т1	420	320	8
В95	Прессованный профиль	Т1	600	560	8

Таблица 1.4

Состав термически упрочняемых алюминиевых сплавов

Марка сплава		Содержание, %					
Буквенная	Цифровая	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Другие элементы
Д1	1110	3,8–4,8	0,4–0,8	0,4–0,8	< 0,7	< 0,7	—
Д16	1160	3,8–4,9	1,2–1,8	0,3–0,9	< 0,5	< 0,5	—
АД31	1310	< 0,1	0,4–0,9	< 0,1	< 0,5	0,3–0,7	—
АВ	1340	0,1–0,5	0,45–0,90	0,15–0,35	< 0,5	0,5–1,2	—
АК6	1360	1,8–2,6	0,4–0,8	0,4–0,8	< 0,7	0,7–1,2	—
АК8	1380	3,9–4,8	0,4–0,8	0,4–1,0	< 0,7	0,6–1,2	—
АК4-1	1141	1,9–2,7	1,2–1,8	< 0,2	0,8–1,4	< 0,35	Ni 0,8–1,4
В95	1950	1,4–2,0	1,8–2,8	0,2–0,6	< 0,5	< 0,5	Zn 5,0–7,0

1.1. Основы термической обработки алюминиевых сплавов

Для алюминиевых сплавов широкое распространение получили три основных вида термической обработки: отжиг, закалка, термомеханическая обработка и старение.

Отжиг

Отжиг слитков или деформированных полуфабрикатов применяют в тех случаях, когда возникшее по тем или иным причинам неравновесное состояние сплава обуславливает появление нежелательных свойств, чаще всего пониженной пластичности.

В алюминиевых сплавах наблюдаются три разновидности пониженной пластичности:

- 1) неравновесное состояние, свойственное литым сплавам, образование неравновесной эвтектики по границам дендритных ячеек;
- 2) неравновесное состояние, вызванное пластической деформацией, особенно холодной;
- 3) неравновесное состояние, вызванное предыдущей упрочняющей обработкой — закалкой и старением.

Основная особенность этого состояния заключается в том, что оно может быть только в термически упрочняемых сплавах.

Отжиги могут быть следующих видов:

1. *Гомогенизационный*. Температура гомогенизации для промышленных алюминиевых сплавов находится в пределах от 450 до 560 °С, а выдержка — от 4 до 36 ч.

Переходные металлы (Mn, Cr, Zr) незначительно растворяются в алюминии. Поэтому при гомогенизации происходит растворение эвтектики, содержащей Zn, Li, Si, и выделяются интерметаллиды, содержащие Mn, Cr, Zr. Последние являются продуктами распада пересыщенного твердого раствора, образующегося при кристаллизации.

2. *Рекристаллизационный*. Применяется в качестве промежуточной операции между операциями холодной пластической деформации или между холодной и горячей деформациями. В ряде случаев рекристаллизационный отжиг применяют в качестве окончательной термообработки деформированных полуфабрикатов, когда необходимо иметь сочетание низкой или умеренной прочности с высокими характеристиками пластичности.

На практике температура рекристаллизационного отжига на 50–150 °С превышает температуру окончательной рекристаллизации и для промышленных алюминиевых сплавов колеблется в пределах от 300 до 500 °С, выдержка при температуре рекристаллизационного отжига составляет 0,5–2,0 ч.

Для сплавов, не упрочняемых термообработкой, скорость охлаждения после рекристаллизационного отжига, как правило, не играет роли и может выбираться произвольно (обычно на воздухе). Для термически упрочняемых сплавов скорость охлаждения должна быть определенной, не выше 30 °С/ч, до 200–250 °С, а далее — произвольно.

Применительно к некоторым термически неупрочняемым алюминиевым сплавам положение о независимости свойств от скорости охлаждения при отжиге нуждается в уточнении. Ряд алюминиевых сплавов, не упрочняемых термообработкой, претерпевает фазовые превращения в твердом состоянии, поэтому структура таких сплавов после охлаждения от температуры отжига с разными скоростями будет различной, но эти различия практически не сказываются на механических свойствах. Другие свойства, в частности коррозионная стойкость некоторых сплавов, более чувствительны к изменению структуры, которое наблюдается в зависимости от скорости охлаждения при отжи-

ге. Например, сплав АМгб после охлаждения на воздухе гораздо менее склонен к коррозии под напряжением, чем после охлаждения в воде.

3. *Гетерогенизационный. Дорекристаллизационный отжиг* — неполный отжиг, применяют для окончательной термообработки с целью получения полуфабрикатов (обычно листов) с промежуточными свойствами. Неполный отжиг проводят при температуре ниже температуры окончания рекристаллизации, в результате чего сплав приобретает полигонизованную или частично рекристаллизованную структуру. Гетерогенизационный отжиг термически упрочняемых полуфабрикатов проводится с целью их разупрочнения.

Закалка

Закалка применяется для термически упрочняемых сплавов с целью получения в структуре пересыщенного твердого раствора. Например, в сплаве Al—4 % Cu равновесная растворимость меди в алюминии при комнатной температуре составляет 0,2 %, после закалки — пересыщение более чем в 20 раз.

Температура нагрева под закалку выбирается в пределах 450–560 °С. Время выдержки: для деформированных сплавов десятки минут, для литейных — часы или десятки часов. Критическая скорость охлаждения и прокаливаемость при закалке в холодной воде некоторых алюминиевых сплавов приведены в табл. 1.5.

Скорость охлаждения в холодной воде тонкостенных изделий 600–800 °С/с значительно превышает критическую скорость закалки литого алюминиевого сплава.

Таблица 1.5

Критическая скорость охлаждения и прокаливаемость при закалке в холодной воде

Сплав	Система	$V_{кр}$, °С/с	Максимальная толщина плиты, прокаливающейся насквозь, мм
В93	Al—Zn—Mg—Cu	3–5	250–300
АК4-1	Al—Cu—Mg	10–20	150–200
Д16	Al—Cu—Mg	60–90	100–120
В95	Al—Zn—Mg—Cu с добавлением Mn и Cr	100–120	50–70

Малую критическую скорость закалки имеют низколегированные сплавы систем Al—Mg—Si (АД31), Al—Zn—Mg (1915, 1935), Al—Mg—Li (1420).

Для таких сплавов возможно совмещение процесса закалки с охлаждением изделий после их горячей деформации, поскольку температура горячей деформации для ряда алюминиевых сплавов близка к температуре закалки.

Охлаждение в воде не может рассматриваться как окончательный вариант закалки во всех случаях. Очень высокая скорость охлаждения при закалке в воде приводит к образованию больших внутренних напряжений, которые вызывают коробление изделий. Это особенно проявляется в крупногабаритных изделиях сложной конфигурации, правка которых после закалки весьма трудоемка и дорогостояща.

Термомеханическая обработка

Основная идея термомеханической обработки (ТМО) заключается в сочетании пластической деформации и термической обработки.

Для алюминиевых сплавов применяются три вида ТМО:

1. Высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) и ее разновидности и предварительная термомеханическая обработка (ПТМО). Основная цель — повышение прочности и коррозионной стойкости при сохранении высокой пластичности.

2. Низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО).

Основная цель — повышение прочности (при заметном снижении пластичности).

3. Межоперационная термомеханическая обработка (МТМО). Основная цель — повышение равномерности свойств по объему, уменьшение анизотропии свойств и особенно повышение характеристик пластичности в поперечном и высотном направлениях.

Высокотемпературная термомеханическая обработка

Различие отдельных способов ВТМО в основном заключается в условиях проведения высокотемпературной деформации. Степень и скорость деформации необходимо выбрать таким образом, чтобы подавить первичную рекристаллизацию. Например, при штамповке средняя степень деформации сплавов АК6, В93, АМц, В95 не должна превышать 30 %, наилучшие механические свойства достигаются при степенях деформации 10–15 %.

На рис. 1.5 приведены схемы различных видов ВТМО алюминиевых сплавов. Простая ВТМО (см. рис. 1.5, а): деформацию производят

при температуре нормального нагрева под закалку. Применяют в тех случаях, когда сплавы обладают достаточной пластичностью в области температур нагрева под закалку (АК6, АВ).

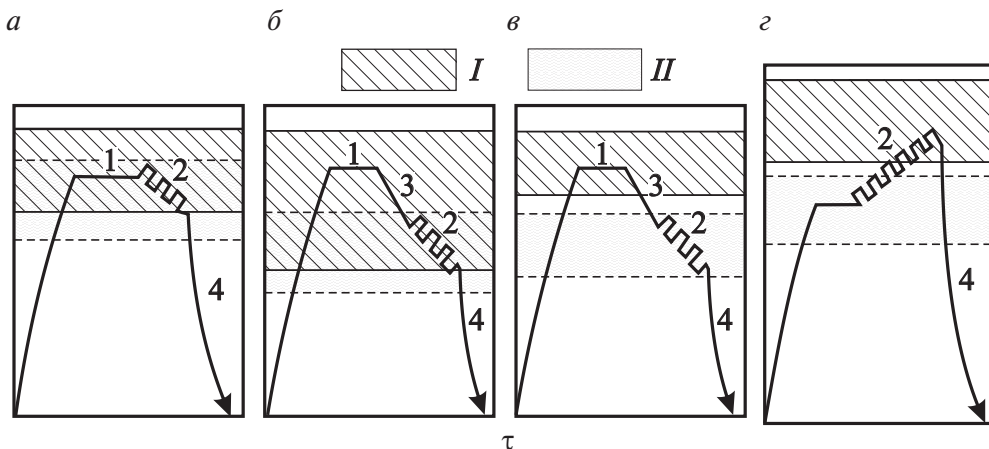


Рис. 1.5. Виды ВТМО алюминиевых сплавов в зависимости от условий совмещения операций закалки и горячей деформации:

I — область гомогенного состояния; *II* — область оптимальной технологической пластичности; 1 — нагрев и выдержка под закалку; 2 — обработка давлением; 3 — подстуживание до температуры деформирования; 4 — быстрое охлаждение

Усложненная ВТМО (рис. 1.5, б, в): деформацию проводят с предварительным подстуживанием до температуры достаточно высокой пластичности (например, сплав В93).

Возможны два варианта этого вида. Сплав обладает широкой областью гомогенности твердого раствора и при подстуживании до температуры деформации остается в состоянии устойчивого твердого раствора (например, сплав В93). В этом случае подстуживание можно производить с произвольной скоростью (рис. 1.5, б). Если интервал температур оптимальной технологичности находится вне области α -твердого раствора, применение усложненной ВТМО также возможно, но подстуживание необходимо проводить с повышенной скоростью (рис. 1.5, в).

Для некоторых сплавов возможна и схема, показанная на рис. 1.5, г. Заготовки нагревают до оптимальной температуры деформации (ниже температуры нагрева под закалку), но деформирование проводят при таких скоростях, при которых материал изделия за счет работы деформации нагревается до нормальной температуры нагрева под за-

калку. Этот способ дает хорошие результаты для сплавов системы Al–Mg–Si.

Температура рекристаллизации ряда термически упрочняемых алюминиевых сплавов, подвергнутых горячей обработке давлением по определенным режимам, превышает температуру нагрева под закалку. В этом случае горячедеформированный полуфабрикат после окончательной обработки имеет нерекристаллизованную (полигонизированную) структуру, что обуславливает, как правило, его повышенную по сравнению с аналогичным рекристаллизованным полуфабрикатом прочность.

Повышение прочности за счет сохранения после термической обработки нерекристаллизованной структуры наиболее ярко проявляется у прессованных полуфабрикатов, применительно к которым это явление получило название пресс-эффекта (структурное упрочнение).

Чистый алюминий имеет низкую температуру рекристаллизации (менее 100 °С). Все легирующие компоненты повышают температуру рекристаллизации алюминиевых сплавов, однако основные легирующие компоненты — медь, магний, цинк, кремний — повышают ее относительно слабо. Резкое повышение температуры рекристаллизации алюминиевых сплавов обеспечивается малыми добавками переходных металлов (марганца, хрома, железа, циркония, титана, ванадия), которые вводятся в большинство алюминиевых сплавов или присутствуют в них в качестве неизбежных примесей. Наиболее значительное повышение температуры рекристаллизации как после горячей, так и после холодной деформации наблюдается в сплавах с добавками циркония.

Температурный уровень рекристаллизации алюминиевых сплавов, не содержащих в своем составе переходных металлов, при самых благоприятных прочих условиях (схема напряженного состояния, температура деформации и т. д.) намного ниже температур нагрева под закалку (460–530 °С). И только за счет добавок переходных металлов (главным образом, марганца, хрома и циркония) температура рекристаллизации ряда полуфабрикатов становится выше температуры нагрева под закалку. Следовательно, одним из условий структурного упрочнения является присутствие в сплавах переходных металлов.

Вид обработки, температура, скорость и степень деформации влияют на температуру рекристаллизации деформированных изделий, поскольку этот фактор определяет уровень упругой энергии после деформации. Упругая энергия будет тем меньше, чем выше температура

деформации и чем меньше ее скорость. Прессование при прочих равных условиях обеспечивается наименьшим запасом упругой энергии, для которого характерна схема всестороннего сжатия и меньшая скорость деформирования. Следовательно, при постоянном составе сплава наиболее высокую температуру рекристаллизации имеют горяче-прессованные полуфабрикаты.

Благодаря очень высокой температуре рекристаллизации, обусловленной присутствием в алюминиевых сплавах переходных металлов, после горячей деформации рекристаллизация не происходит при любых скоростях охлаждения.

Текстура деформации в этом случае сохраняется и после нагрева под закалку и последующей заковки.

Низкотемпературная термомеханическая обработка (НТМО)

НТМО заключается в холодной деформации. Схемы НТМО между закалкой и старением:

- 1) закалка — холодная пластическая деформация — искусственное старение;
- 2) закалка — естественное старение — холодная деформация — искусственное старение;
- 3) закалка — искусственное старение — холодная деформация — искусственное старение.

Указанные схемы НТМО проще всего осуществить при производстве листов. Например, для сплава Д16 после обычной термообработки — заковки и естественного старения — имеются следующие типичные механические свойства: $\sigma_B = 450$ МПа, $\sigma_{0,2} = 350$ МПа, $\delta = 18\%$. После НТМО по режимам заковки, деформации 20 %, старения при 130 °С, 10–20 ч механические свойства листов будут: $\sigma_B = 510$ МПа, $\sigma_{0,2} = 410$ МПа, $\delta = 12\%$.

Старение

Старение представляет собой выдержку закаленного на пересыщенный твердый раствор сплава при некоторых (относительно низких) температурах, при которых начинается распад пересыщенного твердого раствора или в твердом растворе происходят структурные изменения, являющиеся подготовкой к распаду. Цель старения — дополнительное повышение прочности закаленных сплавов.

Сильная пересыщенность твердого раствора в закаленном сплаве обуславливает его термодинамическую нестабильность. Распад твердого раствора, приближающий фазовое состояние к равновесному, а следовательно, к уменьшению свободной энергии сплава, является самопроизвольно идущим процессом.

Во многих закаленных алюминиевых сплавах подготовительные стадии распада, а иногда и начало собственно распада проходят без специального нагрева, при вылеживании при комнатной температуре в естественных условиях.

Выдержку закаленных алюминиевых сплавов в естественных условиях (при температуре окружающей среды), которая приводит к определенным изменениям структуры и свойств (прочность, как правило, повышается), называют *естественным старением*.

Нагрев закаленных алюминиевых сплавов до относительно невысоких температур (обычно в интервале 100–200 °С) и выдержку при этих температурах (в пределах от нескольких часов до нескольких десятков часов) называют *искусственным старением*.

Процесс распада пересыщенных твердых растворов, на примере наиболее изученных Al–Cu сплавов, по мере повышения температуры нагрева или увеличения продолжительности выдержки при постоянной температуре развивается следующим образом.

1. В твердом растворе образуются субмикроскопические области — зоны с повышенным содержанием меди. Если, например, в твердом растворе содержится 4 % Cu, а в химическом соединении θ (Al_2Cu), которое в конечном счете должно выделиться из твердого раствора, 52 % Cu, то концентрация меди в зонах является промежуточной и возрастает по мере развития процесса. Эти зоны получили название зон Гинье — Престона (ГП). Зоны ГП в сплавах Al–Cu имеют пластинчатую форму и образуются на кристаллографических плоскостях (100). Зоны ГП — это часть твердого раствора, их кристаллическая структура такая же, как и твердого раствора, но постоянная решетки несколько меньше из-за повышенной концентрации меди, атомный радиус которой меньше, чем алюминия. Для зон ГП характерны небольшие размеры (толщина 0,5–1,0 нм, диаметр 4–10 нм).

2. В твердом растворе образуются выделения промежуточной θ'' -фазы, состав которых соответствует фазе Al_2Cu .

Выделения фазы θ'' с тетрагональной, отличной от матрицы, решеткой полностью когерентны с алюминиевым твердым раствором. Для

этой фазы характерно упорядоченное взаимное расположение атомов меди и алюминия, при котором часть плоскостей занята только атомами меди, а часть — только атомами алюминия. Максимальная толщина выделений θ'' составляет 10 нм, а диаметр — до 150 нм. θ'' лишь условно может называться фазой, поскольку частицы θ'' не имеют дискретной границы раздела с матрицей.

3. Из твердого раствора выделяются частицы промежуточной θ' -фазы. Эта стадия является началом собственно распада твердого раствора. Фаза θ' по составу соответствует стабильной фазе θ (Al_2Cu), имеет свою кристаллическую решетку, отличную и от решетки алюминия, и от решетки θ -фазы. Выделения θ' -фазы сопряжены, когерентны с решеткой алюминия по плоскостям (100). Таким образом, θ' -фаза не полностью отделена от матрицы поверхностью раздела. Выделения θ' -фазы образуются из θ'' -фазы, однако при повышении температуры не все частицы θ'' превращаются в частицы θ' , часть их растворяется, вместе с тем не исключена возможность образования частиц θ' непосредственно из твердого раствора.

4. Образование стабильной θ -фазы (Al_2Cu), когерентность решеток матрицы и выделяющейся фазы полностью нарушаются.

5. Коагуляция θ -фазы (Al_2Cu).

Деление процесса распада на пять приведенных выше стадий условно, в сплаве могут быть одновременно зоны ГП и θ'' , θ'' и θ' , θ' и θ -частиц.

Рассмотренные выше стадии охватывают процесс распада пересыщенного твердого раствора полностью, до получения равновесного состояния. При естественном старении обычно образуются зоны ГП, при искусственном старении — θ' -фаза. Четвертая и пятая стадии наблюдаются лишь при отжиге, т. е. при нагреве до температур 300–400 °С.

Схема распада пересыщенного твердого раствора в сплавах Al–Cu в основном справедлива и для термически упрочняемых сплавов других систем, двойных и более сложных. Отличие заключается лишь в том, что в каждом сплаве — свои (одна или несколько) упрочняющие фазы. Упрочняющими фазами в алюминиевых сплавах являются интерметаллиды, которые характеризуются переменной растворимостью в алюминии и при нагреве под закалку растворяются в алюминии, а при старении и других нагревах закаленного сплава выделяются из пересыщенного твердого раствора (или, по крайней мере, происходят процессы подготовки к их выделению).

В сплавах Al—Cu упрочняющей фазой является θ -фаза (Al_2Cu), выше описаны промежуточные этапы ее выделения из пересыщенного твердого раствора. В других алюминиевых сплавах упрочняющими фазами служат: в Al—Cu—Mg сплавах — θ (Al_2Cu) и S (Al_2CuMg); в Al—Zn—Mg, Al—Zn—Mg—Cu сплавах — η (MgZn_2) и T ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$); в Al—Mg—Si сплавах — β (Mg_2Si); в Al—Li сплавах — δ (AlLi).

При выделении каждой упрочняющей фазы из пересыщенного твердого раствора установлены промежуточные стадии, аналогичные тем, которые выше описаны для Al—Cu сплавов.

Стадии распада пересыщенного твердого раствора в различных алюминиевых сплавах можно изобразить следующим образом:

Al—Cu	$\alpha \rightarrow \text{зоны ГП} \rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta (\text{Al}_2\text{Cu})$
Al—Cu—Mg	$\alpha \rightarrow \text{зоны ГП} \rightarrow S'' \rightarrow S' \rightarrow S (\text{Al}_2\text{CuMg})$
Al—Zn—Mg	$\alpha \rightarrow \text{зоны ГП} \rightarrow \eta' \rightarrow \eta \rightarrow T (\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3)$
Al—Mg—Si	$\alpha \rightarrow \text{зоны ГП} \rightarrow \beta' \rightarrow \beta (\text{Mg}_2\text{Si})$
Al—Li	$\alpha \rightarrow \delta' (\text{Al}_3\text{Li}) \rightarrow \delta (\text{AlLi})$

Фаза T ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$) в системе Al—Zn—Mg изоморфна фазе T (Al_2CuMg_4) в системе Al—Cu—Mg. По мере увеличения содержания меди в четверных сплавах Al—Zn—Mg—Cu часть атомов цинка в решетке фазы T ($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$) замещается атомами меди.

Помимо пересыщенности твердого раствора легирующими компонентами, необходимым условием распада является определенная пересыщенность вакансиями. Если концентрация вакансий меньше некоторой критической величины (определенной для каждого сплава), то распад твердого раствора не начинается, несмотря на его пересыщение легирующими компонентами.

Холодная пластическая деформация закаленных алюминиевых сплавов, которая значительно увеличивает плотность вакансий и дислокаций в решетке, ускоряет распад твердого раствора при прочих равных условиях, поскольку выделение промежуточных фаз предпочтительнее на дефектах кристаллической решетки.

Экспериментальные кривые изменения прочности дуралюмина в зависимости от температуры и продолжительности старения показаны на рис. 1.6. Рост прочности связан с первыми стадиями процесса распада пересыщенных твердых растворов: с образованием зон ГП, с выделением промежуточных метастабильных θ'' — θ' -фаз (в сплавах Al—Cu). Последующие стадии — нарушение когерентности выделения

метастабильных фаз, образование и коагуляция стабильных фаз — обуславливают снижение прочности.

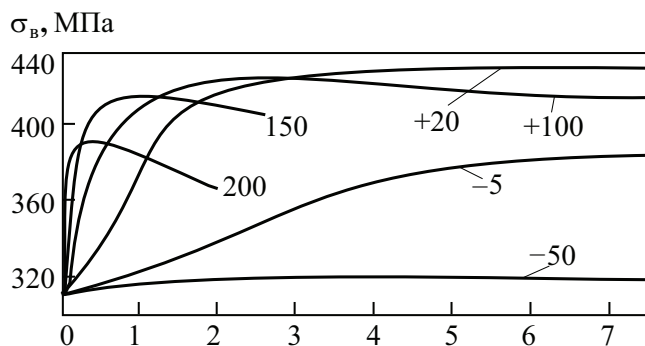


Рис. 1.6. Кривые изменения прочности дуралюмина в зависимости от продолжительности старения при различных температурах (числа на кривых, t °С)

Температуру старения алюминиевых сплавов выбирают экспериментально, она обычно соответствует либо образованию в пересыщенных твердых растворах зон ГП, либо выделению метастабильных когерентных фаз.

При выборе режима старения (температура и продолжительность), как правило, исходят из условия обеспечения максимальной прочности. Температура старения на максимальную прочность для различных алюминиевых сплавов колеблется от 20 (комнатная) до 200 °С. В последнее время, однако, нередки случаи, когда при выборе режима старения определяющими являются другие свойства (например, коррозионная стойкость) и при этом приходится мириться с некоторым снижением прочностных характеристик сплава.

Если принять общее число деформируемых сплавов за 100 %, то на сплавы системы алюминия с медью, магнием и кремнием приходится более 80 %, т.е. почти 80 % всех технических алюминиевых сплавов относится к четверной системе Al—Cu—Mg—Si. Свойства сплавов определяются их фазовым составом. Все интерметаллидные фазы по уменьшению упрочняющего эффекта термической обработки можно расположить в следующем порядке:

- суммарный эффект закалки и естественного старения S , Al_2Cu , W , Mg_2S ;
- суммарный эффект закалки и искусственного старения W , S , Al_2Cu , Mg_2S .

Фазы T , Al_3Mg_2 и Si можно считать не дающими при термической обработке эффекта упрочнения.

В алюминиевых сплавах растворимость любого сложного химического соединения определяется растворимостью наименее растворимого компонента. В соответствии с этим правилом соединения Al_7Cu_2Fe и Al_6Cu_3Ni нерастворимы в алюминии, поэтому отдельные присадки железа или никеля уменьшают растворимость меди и тем самым снижают эффект термической обработки. При совместном присутствии (например, в сплаве АК4—1) железо и никель связываются в соединение $FeNiAl_9$ и поэтому не препятствуют растворению медных соединений $CuAl_2$ и S .

1.2. Деформируемые термически неупрочняемые алюминиевые сплавы

Эти сплавы не подвергают закалке и старению. Прочность повышают за счет легирования (твердорастворное упрочнение). Деформируемые сплавы, не упрочняемые термической обработкой, — сплавы $Al-Mn$ и $Al-Mg$. Химический состав некоторых сплавов приведен в табл. 1.6, а типичные механические свойства сплавов системы $Al-Mg$ — в табл. 1.7.

Сплавы на базе системы $Al-Mg$ называют *магналями*. По объему производства магнали занимают первое место среди деформируемых алюминиевых сплавов.

Таблица 1.6

Химический состав термически неупрочняемых алюминиевых сплавов

Марка сплава		Содержание, %			
Буквенная	Цифровая	Mg	Mn	Fe, не более	Si, не более
АМц	1400	< 0,2	1,0–1,6	0,7	0,6
АМг1	1510	0,7–1,6	< 0,2	0,1	0,1
АМг2	1520	1,8–2,6	0,2–0,6	0,4	0,4
АМг3	1530	3,2–3,8	0,3–0,6	0,5	—
АМг4	1540	3,8–4,5	0,5–0,8	0,4	0,4
АМг5	1550	4,8–5,8	0,3–0,8	0,5	0,5
АМг6	1560	5,8–6,8	0,5–0,8	0,4	0,4

Таблица 1.7

Типичные механические свойства сплавов системы Al–Mg

Сплав	Обработка	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	НВ	σ_{-1} , МПа
АМг2М	Отжиг	200	100	23	45	110
АМг2Н2	Неполный отжиг	250	200	10	60	135
АМг3М	Отжиг	220	110	20	50	—
АМг5М	—//—	300	150	20	65	—
АМг6М	—//—	350	170	20	70	130
АМг6Н	Нагартовка на 20 %	390	300	10	—	—
АМг6НПП*	Нагартовка на 30 %	430	350	8	—	—

* Нагартованный повышенной прочности (ПП).

Важнейшие достоинства магналей — высокая коррозионная стойкость, в том числе в морской воде, и хорошая свариваемость. В сочетании со средней прочностью эти качества определяют широкое использование магналей для изготовления сварных конструкций разнообразного назначения, в том числе в авиационной технике и судостроении.

Недостаток магналей — сравнительно низкий предел текучести. Его повышают, используя нагартовку (табл. 1.7). Магнали непригодны для работы при повышенных температурах из-за низкой теплопроводности.

В магнали добавляют марганец (до 0,8 %), хром (до 0,25 %) и бериллий (0,0002–0,0005 %), который уменьшает процесс окисления при литье, сварке, плавлении и горячей обработке давлением за счет образования на поверхности защитной оксидной пленки.

В литом состоянии в сплаве АМг6 по границам дендритных ячеек алюминиевого раствора находятся включения β -фазы — Mg_5Al_8 . Эвтектика в сплаве образуется вследствие дендритной ликвации и является неравновесной. В деформированных полуфабрикатах β -фаза отсутствует, так как полностью переходит в алюминиевый твердый раствор при гомогенизации слитков при 500 °С.

Примеси кремния и железа дают труднорастворимые фазы Mg_2Si , $(Fe, Mn)_3Si_2Al_{15}$ и др.

В последние годы на основании работ ВИЛС и ИМЕТ им. Байкова разработана новая группа сплавов системы Al–Mg, содержащих добавки скандия. Относительно малая добавка скандия в Al–Mg сплавах позволяет резко увеличить их прочностные свойства. При кристаллизации скандий в пределах до 0,4–0,5 % в сплавах Al–Mg в основном

находится в твердом растворе. При последующих операциях (гомогенизация, горячая пластическая деформация, отжиг) скандий выделяется из твердого раствора в виде дисперсной фазы Al_3Sc , а при определенном содержании в сплавах Sc и Zr — в виде фазы $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$.

Упрочнение Al–Mg сплавов при добавлении скандия является суммарным эффектом дисперсионного твердения и структурного упрочнения. Скандий резко повышает температуру рекристаллизации. Применительно к сплавам Al–Mg–Sc пересыщенный твердый раствор образуется в процессе кристаллизации слитка, а его распад при технологических нагревах — при переработке слитка.

В качестве примера в табл. 1.8 приведены свойства сплава 01570, содержащего скандий (6 % Mg, 0,15–0,30 % Sc) и малые добавки Mn и Zr, и наиболее прочного сплава системы Al–Mg АМг6. Сплав 01570 значительно превосходит по прочности сплав АМг6 (предел текучести почти в два раза выше), сохраняя ряд других ценных свойств АМг6 — высокую коррозионную стойкость, очень хорошую свариваемость.

Сплавы системы Al–Mn имеют хорошую коррозионную стойкость, но невысокую прочность, хорошо свариваются. Из них изготавливают малонагруженные изделия — бензобаки, маслопроводы и др.

Таблица 1.8

Механические свойства сплавов 01570 и АМг6

Сплав	Обработка	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
01570	Отжиг при 320 °С	400–420	300–320	14–18
АМг6	То же	340–360	160–170	18–20

1.3. Деформируемые термически упрочняемые алюминиевые сплавы

Их подвергают закалке и старению. В табл. 1.9 приведены составы некоторых термически упрочняемых алюминиевых сплавов. Эти сплавы классифицируют по системам легирования, для которых характерны определенные соединения, называемые фазами — упрочнителями. В системе Al–Cu–Mg фазы θ (CuAl_2) и S (CuMgAl_2), в системе Al–Mg–Si — фазы β (Mg_2Si) и т. д.

Таблица 1.9

Состав некоторых термически упрочняемых алюминиевых сплавов

Марка сплава		Содержание элементов, %				
Буква	Цифра	Cu	Mg	Mn	Fe	Si
Д1	1110	3,8–4,8	0,4–0,8	0,4–0,8	< 0,7	< 0,7
Д16	1160	3,8–4,9	1,2–1,8	0,3–0,9	< 0,5	< 0,5
АД31	1310	< 0,1	0,4–0,9	< 0,1	< 0,5	0,3–0,7
АВ	1340	0,1–0,5	0,45–0,9	0,15–0,35	< 0,5	0,5–1,2
АК6	1360	1,8–2,6	0,4–0,8	0,4–0,8	< 0,7	0,7–1,2
АК8	1380	3,9–4,8	0,4–0,8	0,4–1,0	< 0,7	0,6–1,2
АК4-1*	1141	1,9–2,7	1,2–1,8	< 0,2	0,8–1,4	< 0,35
В95*	1950	1,4–2,0	1,8–2,8	0,2–0,6	< 0,5	< 0,5

* В марке АК4–1 содержание Ni 0,8–1,4 %, а в марке В95 — Zn 5,0–7,0 %.

Применительно к высокопрочным термически упрочняемым алюминиевым сплавам наметились два основных пути получения оптимального комплекса свойств, необходимых для надежной работы этих сплавов в ответственных конструкциях:

1. Повышение чистоты сплавов по основным металлическим примесям (Fe и Si), т. е. снижение в сплавах допустимого содержания примесей железа и кремния. В большинстве алюминиевых сплавов по ГОСТ 4784–74 допускается до 0,5 % Fe и до 0,5 % Si. Снижение допустимого содержания железа и кремния до 0,1–0,3 %, а еще лучше до сотых долей процента приводит к резкому уменьшению объемной доли нерастворимых интерметаллидных фаз $[Al_3Fe, \alpha(Al-Fe-Si), \alpha(Al-Fe-Si-Mn)]$ и др.] и значительному повышению вязкости разрушения. При этом остальные свойства сплавов ($\sigma_{в}$, $\sigma_{0,2}$, δ и $\sigma_{кр}$, расслаивающая коррозия) изменяются незначительно. В связи с этим в последние годы начали применять сплавы повышенной чистоты, состав и свойства которых описаны ниже.

2. Применение режимов старения, обуславливающих некоторое перестаривание металла. Такие режимы называют «смягчающими режимами» старения и для деформируемых сплавов обозначают цифрами Т2 и Т3 (старение на максимальную прочность обозначают шифром Т1, а закалку с последующим естественным старением — Т); Т3 соответствует более сильному перестариванию, чем Т2. Смягчающее старение по сравнению со старением на максимальную прочность, при-

водя к частичному или полному нарушению когерентности выделений упрочняющих фаз и матрицы и более равномерному их распределению, обуславливает некоторое снижение прочности, но существенное повышение вязкости разрушения, устойчивости против коррозии под напряжением и расслаивающей коррозии.

Сплавы на основе системы Al–Cu–Mg — дуралюмины

С открытия в 1906 г. Вильмом дуралюмина Д1 начинается металлическое самолетостроение. Большое применение получил сплав Д16, в котором главной фазой-упрочнителем является тройное соединение S (CuMgAl_2). В реальных дуралюминах могут быть фазы $(\text{MnFe})\text{Al}_6$, $(\text{FeMn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$, Cu_2FeAl_7 , $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{Al}_{20}$.

В тройной системе Al–Cu–Mg дуралюмин Д1 находится в такой области, где при нагреве под закалку он становится однофазным: на рис. 1.7 его состав находится несколько ниже политермы, ограничивающей область α -раствора на базе алюминия.

При понижении температуры область α -раствора сужается и сплав Д1 оказывается в трехфазной области $\alpha + \theta + S$ вблизи границы с областью $\alpha + \theta$ (см. рис. 1.8). Фаза θ (CuAl_2) и является главной фазой-упрочнителем в сплаве Д1.

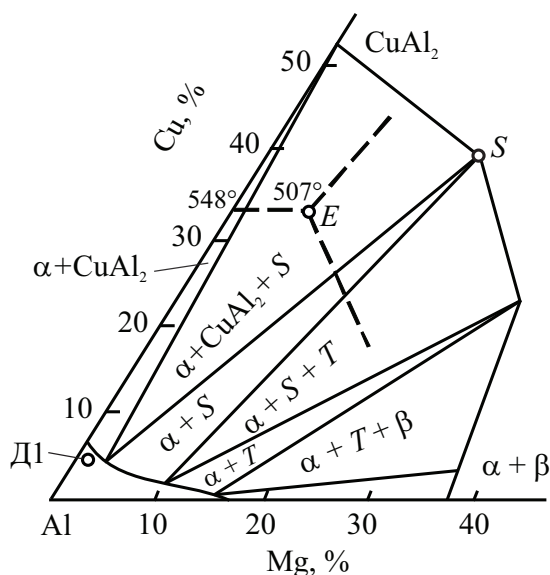


Рис. 1.7. Схема диаграммы состояния системы Al–Cu–Mg с политермой растворимости магния и меди в алюминии

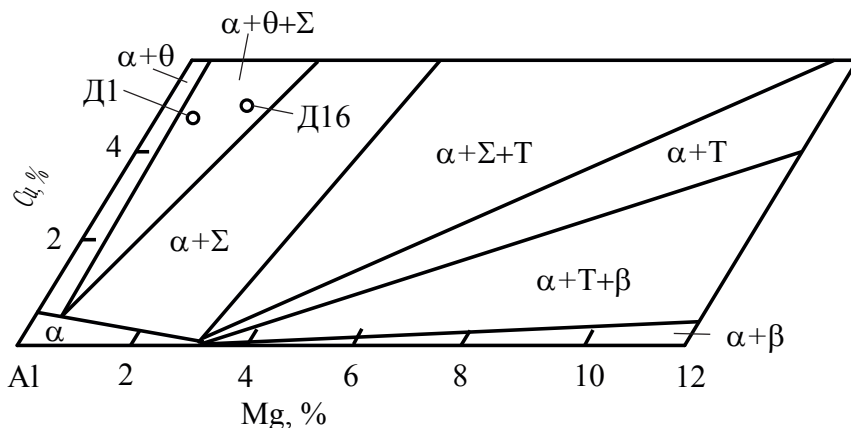


Рис. 1.8. Изотермический разрез системы Al–Cu–Mg при 200 °C

Дуралюмин Д1 в настоящее время используют весьма ограниченно. Широкое применение получил более прочный дуралюмин Д16, содержащий в 2–3 раза больше магния, чем дуралюмин Д1. Состав сплава Д16 при температурах старения также находится в трехфазной области $\alpha + \theta + \Sigma$, но ближе к границе области $\alpha + \Sigma$ (рис. 1.8). Поэтому главной фазой-упрочнителем в сплаве Д16 является тройное соединение Σ (CuMgAl_2).

Реальные дуралюмины Д1 и Д16 относятся не к тройной, а к более сложной многокомпонентной системе. Добавка марганца, примеси железа и кремния могут образовывать такие фазы, как Mg_2Si , $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}_6$, $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$, Cu_2FeAl_7 , $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{Al}_{20}$. Наличие, объемная доля и форма частиц этих фаз зависят от концентрации основных компонентов и примесей в пределах марки, от режима литья, обработки давлением и термической обработки.

В структуре слитка после литья по границам дендритных ячеек алюминиевого раствора расположены включения фаз Σ и θ , образованных основными компонентами, а также фаз Mg_2Si , $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{SiAl}_{12}$ и др. Все эти фазы эвтектического происхождения (см. рис. 1.9).

Гомогенизационный отжиг слитков полунепрерывного литья перед горячей обработкой давлением проводят при 480–500 °C, 6–16 ч с целью перевода в твердый раствор основных эвтектических фаз θ и Σ . Фазы, содержащие железо, практически нерастворимы в твердом алюминии и снижают пластичность дуралюмина.

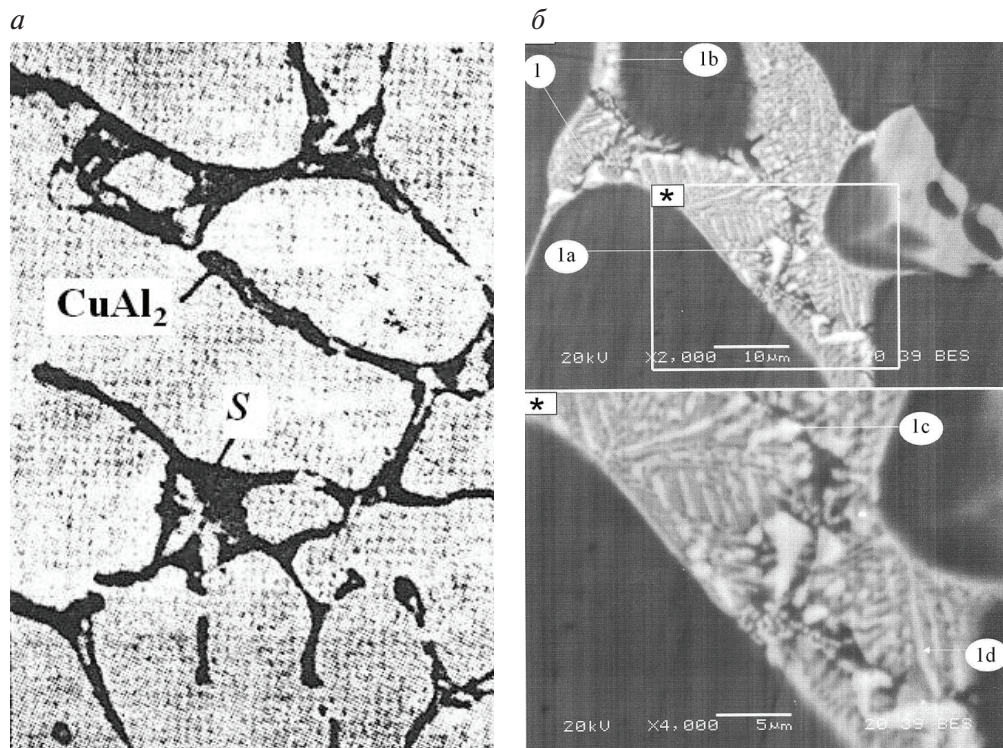


Рис. 1.9. Микроструктура слитка ($\times 250$) — *a* и строение эвтектики в сплаве Д16 (литое состояние, сканирующий электронный микроскоп) — *б*:

- 1a* — Al 50,93 %, Cu 45,34 %, Mg 2,5 %, Si 0,29 %, Fe 0,39 %;
1b — Al 55,89 %, Cu 38,47 %, Mg 3,45 %, Si 0,31 %, Fe 1,22 %;
1c — Al 53,48 %, Cu 39,55 %, Mg 4,53 %, Si 1,41 %, Fe 0,54 %;
1d — Al 55,43 %, Cu 38,40 %, Mg 5,18 %, Si 0,18 %, Fe 0,349 %

Особую роль при гомогенизационном отжиге играет марганец, который при затвердевании слитка практически полностью попадает в твердый раствор на базе алюминия. При температуре гомогенизационного отжига слитков этот раствор пересыщен марганцем, который выделяется в виде алюминида — $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{Al}_{20}$ (фаза Т). Вторичные выделения Т-фазы имеют размер порядка 10^{-1} мкм, что несоизмеримо меньше размера частиц эвтектических фаз (1–10 мкм) и на один–два порядка больше выделений, образующихся при старении (10^{-3} – 10^{-2} мкм). Таким образом, при гомогенизационном отжиге слитка происходит и гетерогенизация — выделение алюминида марганца. Эти выделения называют *дисперсоидами*.

Интервал закалочных температур сплава Д16 узкий — 490–500 °С, и верхняя граница его близка к точке плавления тройной эвтектики $\alpha + \theta + S$ (см. рис. 1.7—507 °С). Превышение верхней границы интервала закалочных температур может привести к пережогу. Недогрев под закалку приводит к неполному растворению избыточных фаз, уменьшению пересыщенности твердого раствора и прочности состаренного дуралюмина. Для точного поддержания заданной температуры нагрева под закалку используют печи с принудительной циркуляцией воздуха, а также ванны с расплавом селитры ($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$).

Дуралюмин закаливают в воде. Время переноса садки из нагревательной среды в закалочный бак не должно превышать 15 с, так как переохлажденный твердый раствор в дуралюмине распадается очень быстро и выделения по границам зерен понижают межкристаллитную коррозионную стойкость.

В закаленных дуралюминах протекает естественное старение. В течение четырех суток естественного старения достигается максимальная прочность: катаные листы и плиты из сплава Д16 имеют $\sigma_b = 440$ МПа, а у прессованных прутков и профилей $\sigma_b = 520$ МПа. Повышенную прочность состаренных после закалки полуфабрикатов называют *пресс-эффектом*. Этот эффект обусловлен тем, что в отличие от катаных полуфабрикатов, в которых при нагреве под закалку обычно происходит рекристаллизация, в горячепрессованных полуфабрикатах при закалке сохраняется нерекристаллизованная структура с повышенной плотностью дислокаций. Росту температуры начала рекристаллизации способствуют дисперсоиды алюминидов марганца, образующиеся при гомогенизационном отжиге слитков.

Предел текучести сплава Д16 можно дополнительно повысить, применив искусственное старение при (190 ± 5) °С, 12 ч; при этом относительное удлинение получается несколько ниже по сравнению с закаленным состоянием. При естественном старении дуралюмина Д16 образуются только зоны Гинье — Престона (участки раствора, обогащенные медью и магнием), а при искусственном старении в упрочнение большой вклад вносит промежуточная фаза S' .

Сплав Д16 — один из наиболее широко используемых в авиационной промышленности. Из него изготавливают основные силовые элементы — панели крыла, балки, шпангоуты, обшивку фюзеляжа и др. Дуралюмины плохо свариваются, поэтому применяются для изготовления клепаных конструкций.

Для защиты от коррозии листы из дуралюмина Д16 с обеих сторон плакируют чистым алюминием. Толщина плакирующего слоя составляет 2–10 % от толщины листа.

Сплавы на основе системы Al–Mg–Si

Эти сплавы, называемые авиалами, относятся к наименее легированным (см. табл. 1.9 — сплавы АД31 и АВ). Фазой-упрочнителем является силицид Mg_2Si . Сплав АВ для упрочнения дополнительно легирован медью (входит в твердый раствор) и марганцем (способствует получению нерекристаллизованной структуры прессованных полуфабрикатов). Авиали подвергают закалке с 510–530 °С и старению при 160–170 °С, 10–12 ч. Примесь железа образует с другими элементами малорастворимые соединения.

Марганец и хром в сплавах системы Al–Mg–Si находятся в виде дисперсных интерметаллидных фаз $[Al_6Mn]$, α (Al–Si–Mn), $[Al_7Cr]$, являющихся продуктами распада пересыщенного твердого раствора этих компонентов в алюминии, который образуется при кристаллизации. Эти фазы повышают температуру рекристаллизации, затрудняют рост зерен при вторичной кристаллизации, способствуют сохранению нерекристаллизованной структуры в прессованных изделиях после термообработки, т. е. обуславливают при определенных условиях прессования и термообработки пресс-эффект в сплаве. У сплава АД31, в котором нет ни марганца, ни хрома, пресс-эффект отсутствует.

Критическая скорость охлаждения (при закалке) у сплавов Al–Mg–Si меньше, чем у дуралюминов, и тем меньше, чем менее легирован сплав. Наименьшая критическая скорость охлаждения наблюдается у сплава АД31, так как он, во-первых, наименее легирован магнием и кремнием, во-вторых, не содержит добавок переходных металлов (Mn, Cr и др.), которые уменьшают устойчивость твердого раствора основных компонентов в алюминии.

Прессованные профили из сплава АД31 закаляются при охлаждении на воздухе. Это позволяет значительно упростить технологию их производства. Если гомогенизированный слиток нагревать перед прессованием до 490–500 °С, то выходящий из матрицы пресса профиль будет иметь температуру 510–530 °С, охлаждение его на воздухе после прессования вполне заменяет закалку, т. е. специальная закалка не требуется.

Закаленные сплавы системы Al—Mg—Si упрочняются при естественном и искусственном старении. Естественное старение протекает несколько медленнее, чем в дуралюминах, прирост прочности продолжается в течение двух недель после закалки.

На практике чаще применяют искусственное старение, так как оно дает больший прирост прочности. Оптимальные механические свойства обеспечивает старение по режиму: 160–170 °С, 12–15 ч. Коррозионная стойкость авиалей после искусственного старения уменьшается, в частности, возрастает склонность к межкристаллитной коррозии. В тех случаях, когда требуется сочетание умеренной прочности с высокой пластичностью и хорошей коррозионной стойкостью, сплавы АВ, АД31 и АД33 применяют в естественно состаренном состоянии.

Авиали относятся к числу сплавов со средней прочностью (см. табл. 1.3). Важнейшее их достоинство — высокая технологичность. Скорость горячего прессования сплава АД31 на порядок (!) больше, чем сплава Д16. Тонкостенные профили из сплава АД31 закалываются при охлаждении на воздухе с температуры окончания прессования. Авиали — свариваемые сплавы. Другое их достоинство — высокая стойкость против атмосферной коррозии, красивый внешний вид после цветного анодирования.

Сплав АД31 широко используют в строительстве (оконные и дверные рамы), для внутренней отделки кабин самолетов, в автомобилестроении. Из сплава АВ изготавливают вертолетные лопасти.

Сплавы на основе системы Al—Mg—Si—Cu

К этой системе принадлежат ковочные сплавы АК6 и АК8 (см. табл. 1.9), которые по химическому и фазовому составу и по свойствам занимают промежуточное положение между авиалами и дуралюминами. Сплав АК6 можно рассматривать как авиаль с высоким содержанием меди (до 2,6 %), а сплав АК8 — как дуралюмин с добавкой кремния (до 1,2 %). Фазами-упрочнителями в них являются четверное соединение W (содержит алюминий, медь, магний и кремний), фаза θ (CuAl_2), а также Mg_2Si . Сплав АК6 закалывают в воде с 505–525 °С, сплав АК8 — с 495–505 °С и подвергают старению при (160 ± 5) °С, 10–15 ч.

Для сплава АК6 характерно сочетание достаточно высокой прочности и очень хорошей пластичности в нагретом и холодном состояниях. Поковки и штамповки сложной конфигурации из этого сплава

широко применяют в авиационной и других отраслях промышленности.

Сплав АК8 относится к числу наиболее прочных алюминиевых сплавов и применяется для ответственных силовых штамповок. Он значительно менее технологичен, чем АК6, поэтому менее распространен. Недостатки поковок и штамповок из сплава АК8 — большая неравномерность структуры и свойств по объему и, в частности, анизотропия механических свойств в зависимости от направления испытания при очень низкой пластичности в высотном направлении. Сплав АК8 существенно уступает сплаву АК6 по вязкости разрушения, но обладает хорошей свариваемостью. Оба сплава (АК6 и АК8) характеризуются низкой коррозионной стойкостью и изделия из них нуждаются в тщательной защите от коррозии.

Сплавы применяют в качестве основных для ответственных силовых деталей авиационной и другой техники, изготавливаемых ковкой и штамповкой.

Сплав АК4-1 системы Al—Cu—Mg—Fe—Ni

Этот ковочный сплав можно рассматривать как дуралюмин с добавками 1 % Fe и 1 % Ni (см. табл. 1.4), образующими с алюминием тройное соединение FeNiAl_9 эвтектического происхождения (содержание железа и никеля выбрано так, что они полностью связаны в это соединение). Сплав закаливают с 525—535 °С в воде и подвергают старению при (190 ± 5) °С, 8—12 ч. Фазой-упрочнителем, как и в дуралюмине, является δ -фаза (CuMgAl_2). Нерастворимый интерметаллид FeNiAl_9 обеспечивает теплопрочность при температурах 250—300 °С.

При температурах от 20 до 200 °С сплав АК4-1 не имеет преимуществ по прочности перед жаропрочными дуралюминами. Однако при температурах 250—300 °С сплав АК4-1 является одним из наиболее прочных алюминиевых сплавов.

Высокая жаропрочность сплава АК4-1 в сочетании с высокой пластичностью при температурах горячей деформации обусловили основную область применения этих сплавов — для изготовления поковок и штамповок, работающих при температурах 250—200 °С. В частности, из сплава АК4-1 изготавливают штампованные поршни авиационных двигателей. Сплав используют для изготовления кованых и штампованных деталей реактивных двигателей, работающих при этих температурах (крыльчатки, диски компрессора и др.).

Сплав В95 на основе системы Al-Zn-Mg-Cu

Сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu относятся к наиболее легированным и наиболее прочным алюминиевым сплавам. Наиболее известен сплав В95. Химический состав и его разновидности приведены в табл. 1.10. Помимо алюминиевого твердого раствора, сплавы В95 (и его модификации В95пч, В95оч), В96Ц и В96Ц-3 в равновесном состоянии содержат интерметаллидные фазы η (MnZn_2), T ($\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Zn}_3$), S (Al_2CuMg), а сплав В93 (и В93 пч) — первые две. Все три интерметаллидные фазы могут быть упрочняющими при термообработке. Нагрев до 480°C приводит к полному растворению интерметаллидных фаз в сплаве В93, а в сплавах В95 и В96ц остается относительно небольшое количество фазы S .

Таблица 1.10

Среднее содержание легирующих элементов и примесей
в промышленных сплавах системы Al-Zn-Mg-Cu

Сплав	Содержание компонентов и примесей, %							
	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Zr	Fe	Si
В95	6,0	2,3	1,7	0,4	0,18	—	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$
В95пч	5,75	2,3	1,7	0,4	0,18	—	$\leq 0,25$	$\leq 0,1$
В95оч	5,75	2,3	1,7	0,4	0,18	—	$\leq 0,15$	$\leq 0,1$
В96Ц	8,5	2,65	2,3	—	—	0,15	$\leq 0,4$	$\leq 0,3$
В96Ц-3	8,1	2,0	1,7	—	—	0,15	$\leq 0,2$	$\leq 0,1$
В93	6,9	1,9	1,0	—	—	—	0,2–0,4	$\leq 0,2$
В93пч	6,9	1,9	1,0	—	—	—	0,2–0,4	$\leq 0,1$
1933	6,9	1,9	1,0	—	—	0,12	$\leq 0,15$	$\leq 0,1$

Добавки марганца, хрома и особенно циркония образуют с алюминием при кристаллизации пересыщенный твердый раствор, который распадается при последующей обработке слитка (технологические нагревы, термообработка и т. д.) с выделением циркониевых интерметаллидов, причем более дисперсных, чем марганцевые и хромовые. Поэтому, хотя равновесная растворимость циркония в алюминии меньше, чем марганца и хрома, и его вводят в алюминиевые сплавы в меньших количествах (0,1–0,2 %), цирконий более интенсивно, чем другие переходные металлы, повышает температуру рекристаллизации алюминиевых сплавов, приводит к сохранению нерекристаллизованной структуры в прессованных или других горячедеформированных изделиях после термообработки и тем самым обуславливает значительное структурное упрочнение. Добавки циркония препят-

ствуют образованию крупнозернистых структур в деформированных полуфабрикатах.

В сплавах Al–Zn–Mg–Cu добавки переходных металлов, особенно хрома, помимо указанных выше особенностей влияния на структуру и механические свойства, эффективно повышают стойкость сплавов против коррозии под напряжением. Такое влияние добавок переходных металлов на коррозионную стойкость можно объяснить двумя причинами:

- 1) гетерогенизация структуры, обусловленная образованием включений марганцевых, хромовых, циркониевых фаз, приводит к более равномерному (по зерну) распаду твердого раствора основных компонентов (Zn, Mg, Cu) в алюминии;
- 2) частицы интерметаллидов переходных металлов вызывают изменение формы зерен и характера их границ, зерна становятся вытянутыми в направлении главной деформации с извилистыми границами, что удлиняет пути коррозии, поскольку коррозионные поражения распространяются по границам зерен.

Все сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu подвергают закалке и искусственному старению. Закалку проводят с температуры 460–470 °С в холодной или подогретой (до 80–100 °С) воде. Нагрев воды весьма важен при закалке крупногабаритных профилей и штамповок во избежание их растрескивания или сильного коробления. Некоторое уменьшение скорости охлаждения при закалке в горячей воде в отличие от дуралюминов не влияет отрицательно на коррозионную стойкость сплавов Al–Zn–Mg–Cu. Наоборот, с уменьшением скорости охлаждения при закалке склонность к коррозии под напряжением сплавов Al–Zn–Mg–Cu (и Al–Zn–Mg) уменьшается. Сплавы В95, В96Ц, В93 упрочняются при естественном старении, причем скорость естественного старения значительно меньше, чем у дуралюминов, рост прочности не заканчивается через месяц после закалки. На практике естественное старение высокопрочных сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu не применяют по следующим причинам: 1) после естественного старения не удастся получить столь высоких прочностных характеристик, как после искусственного; 2) естественно состаренные сплавы более склонны к коррозии под напряжением, чем те же сплавы, подвергнутые искусственному старению. Второе обстоятельство является решающим.

Подверженность рассматриваемых сплавов коррозии под напряжением уменьшается по мере повышения температуры искусственного

старения, поскольку при этом распад твердого раствора по объему зерен становится более равномерным.

При перестаривании, как уже указывалось выше, возрастают также характеристики конструкционной прочности сплавов. Поэтому для изделий из сплавов В95 и В93, помимо старения на максимальную прочность Т1 (120 °С, 24 ч для плакированных листов сплава В95; 140 °С, 16 ч — для остальных полуфабрикатов из сплава В95, штамповок и поковок из сплава В93), применяют режимы, обуславливающие определенное перестаривание, — Т2 и Т3. Для разных видов полуфабрикатов режимы старения, обозначаемые шифрами Т2 и Т3, несколько отличаются, но во всех случаях состояние Т3 соответствует более сильному перестариванию, чем Т2, т. е. при старении по режиму Т3 используют более высокую температуру нагрева или более длительную выдержку.

Из рассмотренных сплавов В95 — наиболее универсальный конструкционный материал, из него изготавливают все виды деформированных полуфабрикатов: листы, плиты, профили, трубы, поковки, штамповки. Профили из сплава В95 значительно прочнее листов. Это результат пресс-эффекта, который обусловлен присутствием в сплаве В95 добавок марганца и хрома. Сплав В95 значительно превосходит по прочности дуралюмины и широко применяется в самолетостроении для обшивки (листы) и внутреннего набора (профили).

Сплавы системы Al—Zn—Mg—Cu (в основном В95 и В93) нашли широкое применение в авиационной промышленности, но все же они не вытеснили ранее внедренные, хотя и менее прочные сплавы систем Al—Cu—Mg (Д16) и Al—Cu—Mg—Si (АК6, АК8). Это объясняется рядом недостатков сплавов системы Al—Zn—Mg—Cu. Например, по сравнению с дуралюмином Д16 они более чувствительны к концентраторам напряжений, имеют меньшую вязкость разрушения, склонны к коррозии под напряжением и характеризуются низкой жаропрочностью. Так, сплав В95 при температурах выше 125 °С уступает по прочности сплаву Д16, хотя при 20 °С он значительно прочнее дуралюмина. Поэтому сплавы системы Al—Zn—Mg—Cu мало перспективны для скоростных сверхзвуковых самолетов, обшивка которых испытывает аэродинамический нагрев до (125–150 °С).

Сплавы, содержащие литий

Возможности повышения прочности алюминиевых сплавов традиционными путями за счет легирования и старения близки к исчерпа-

нию. Для летательных аппаратов важны не абсолютные, а удельные значения характеристик прочности ($\sigma_{\text{в}}/\rho$, $\sigma_{0,2}/\rho$). Легирование алюминиевых сплавов самым легким металлом — литием ($\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$) может существенно снизить плотность. Так, например, у промышленного сплава марки 1420 системы Al—Mg—Li—Zr (5,5 % Mg, 2,1 % Li, 0,12 % Zr) $\rho = 2,5 \text{ г/см}^3$, в то время как у дуралюминов $\rho = 2,8 \text{ г/см}^3$. При равной прочности с дуралюмином Д16 сплав 1420 позволяет благодаря большей удельной прочности уменьшить массу конструкции на 10–12 %.

Сплав 1420 закалывают с 450 °С и подвергают старению при 120 °С, 12–24 ч. Фазой-упрочнителем при старении является соединение LiAl_3 (δ' -фаза). Достоинства сплава 1420 — возможность закалки с охлаждением на воздухе и хорошая коррозионная стойкость.

Сплавы систем Al—Mg—Li—Zr и Al—Cu—Li—Zr, несмотря на ряд технологических трудностей, в частности в связи с сильной окисляемостью лития при плавке, являются перспективными материалами в авиастроении.

Сплавы повышенной чистоты

В последние годы особое внимание уделяют влиянию примесей железа и кремния на такие характеристики работоспособности материала, как вязкость разрушения и скорость роста трещины усталости. Примеси железа и кремния образуют грубые частицы фаз кристаллизационного происхождения типа $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ и др., не переходящие в твердый раствор при гомогенизационном отжиге слитков. При нагружении конструкции внутри хрупких частиц этих фаз или около них зарождаются микротрещины, которые облегчают развитие магистральной трещины. Поэтому для изделий ответственного назначения, в частности в авиастроении, используют высоко- и среднепрочные сплавы с пониженным содержанием примесей железа и кремния. В конце марок таких сплавов ставят буквы ч (чистый), пч (повышенной чистоты) и оч (особой чистоты). Например, сплав Д16ч может содержать не более 0,3 % Fe и 0,2 % Si, сплав В95пч — 0,25 % Fe и 0,1 % Si, сплав В95оч — 0,15 % Fe и 0,1 % Si, в то время как в сплавах Д16 и В95 допускается до 0,5 % каждой из этих примесей (см. табл. 1.4).

1.4. Литейные алюминиевые сплавы

Литейные сплавы, предназначенные для отливки фасонных деталей в песчаные формы, кокиль, методом литья под давлением и другими способами, должны обладать хорошими литейными свойствами: высокой жидкотекучестью, сопротивляемостью образования горячих трещин, малой склонностью к образованию рассеянной пористости. Для этого они должны иметь небольшой интервал кристаллизации и содержать достаточно большое количество эвтектической жидкости, кристаллизующейся при постоянной температуре или в узком интервале температур.

Область составов литейных сплавов показана на рис. 1.4. Подавляющее большинство промышленных литейных сплавов являются доэвтектическими. Заэвтектические сплавы, в которых первично кристаллизуются интерметаллиды, из-за их охрупчивающего влияния не используют.

Литейные сплавы, сочетающие высокую прочность и пластичность, находятся по составу несколько левее точки предельной растворимости при эвтектической температуре, т. е. в области составов, включающей и наиболее прочные деформируемые сплавы (см. рис. 1.4, перекрытие заштрихованных областей). Такие сплавы имеют широкий интервал кристаллизации и лишь небольшое количество неравновесной эвтектики, что обуславливает их низкие литейные свойства.

Механические свойства образцов, вырезанных из тела отливки, могут существенно снижаться при увеличении толщины стенки отливки из-за меньшей скорости охлаждения при затвердевании, более грубой структуры и из-за большой усадочной рыхлоты. У сплавов с узким интервалом кристаллизации и большим количеством эвтектики меньшая чувствительность механических свойств к толщине стенок отливки.

Литейные алюминиевые сплавы в соответствии с ГОСТ 1583–89 (см. табл. 1.11) маркируют буквой А, за которой следуют буквы, обозначающие легирующий элемент: К–Si, М–Cu, Мг–Mg, Н–Ni, Кд–Cd. Цифры после обозначения элемента указывают среднее его содержание. Если концентрация элемента не превышает 1,5 %, то после его обозначения цифры не проставляют. Во многих сплавах магний, являющийся одним из основных компонентов, содержится в десятых долях процента; в марках этих сплавов его обозначение отсутствует. Буквы ч и пч в конце марки (чистый, повышенной чистоты) указывают на пониженное содержание примесей.

Таблица 1.11
Состав литейных алюминиевых сплавов, %

Система	Марка сплава	Si	Mg	Cu	Mn	Другие элементы	Fe*, не более		
							З, В	К	Д
Al-Si	AK12 (АЛ2)	10-13	—	—	—	—	0,7	1,0	1,5
Al-Si-Mg	AK9	8-11	0,2-0,4	—	0,2-0,5	—	0,9	1,2	1,3
	AK9ч (АЛ4)	8-10,5	0,17-0,3	—	0,2-0,5	—	0,6	0,9	1,0
	AK9пч (АЛ4-1)	9-10,5	0,23-0,3	—	0,2-0,35	Ti 0,08-0,15	0,3	0,3	0,3
	AK7	6-8	0,2-0,5	—	0,2-0,6	—	1,1	1,2	1,3
	AK7ч (АЛ9)	6-8	0,2-0,4	—	—	—	0,6	1,0	1,5
	AK7пч (АЛ9-1)	7-8	0,25-0,4	—	—	Ti 0,08-0,15	0,3	0,4	0,5
Al-Si-Cu-Mg	AK5M (АЛ5)	4,5-5,5	0,35-0,6	1,0-1,5	—	—	0,6	1,0	1,5
	AK5M2	4-6	0,2-0,8	1,5-3,5	0,2-0,8	Ti 0,05-0,2	1,0	1,3	1,3
	AK8M3ч (ВАЛ8)	7-8,5	0,2-0,45	2,5-3,5	—	Zn 0,5-1,0; Ti 0,1-0,25; B 0,005-0,1; Be 0,05-0,25	0,4	0,4	0,4
	AK12M2MgH (АЛ25)	11-13	0,8-1,3	1,5-3,0	0,3-0,6	Ni 0,8-1,3	—	0,8	—
	AK21M2,5H2,5	20-22	0,2-0,5	2,2-3,0	0,2-0,4	Ti 0,05-0,2 Ni 2,2-2,8 Ti 0,1-0,3 Cr 0,2-0,4	—	0,9	—
	AM4,5Кд (ВАЛ10)	—	—	4,5-5,1	0,35-0,8	Ti 0,15-0,35 Cd 0,07-0,25	0,15	0,15	—
Al-Cu	AMГ6Л (АЛ23)	—	6-7	—	—	Ti 0,05-0,15 Zr 0,05-0,2 Be 0,02-0,1	0,2	0,2	—
Al-Mg	AMГ10 (АЛ27)	—	9,5-10,5	—	—	Ti 0,05-0,15 Zr 0,05-0,2 Be 0,05-0,15	0,2	0,2	0,2

* З — литые в песочные (земляные) формы; В — литые по выплавляемым моделям; К — литые в кокиль; Д — литые под давлением.

В ранее действующих ГОСТах указанную систему маркировки использовали только применительно к вторичным сплавам, выплавляемым из лома и отходов. Литейные сплавы, выплавляемые с использованием первичного алюминия, обозначали буквами АЛ и цифрами, указывающими условный номер сплава. Эти старые марки в табл. 1.11 приведены в скобках. Разновидности термической обработки литейных алюминиевых сплавов имеют свои условные обозначения: Т1 — искусственное старение без предварительного нагрева под закалку; Т2 — отжиг; Т4 — закалка; Т5 — неполное искусственное старение; Т6 — полное искусственное старение; Т7 — стабилизирующее старение.

Обработка по режиму Т1 возможна в тех случаях, когда при ускоренном охлаждении отливки по окончании ее затвердевания, например при литье тонкостенных деталей в кокиль, образуется пересыщенный твердый раствор. Такая обработка экономически эффективна, но упрочнение при старении невелико, так как из-за дендритной ликвации сердцевина дендритных ячеек имеет низкую концентрацию легирующих элементов. Обработке по режиму Т1 наиболее целесообразно подвергать детали, полученные литьем под давлением. Такие детали, как правило, нельзя закалывать из-за того, что при нагреве под закалку на их поверхности образуются вспучивания в результате расширения газа, захваченного при литье под давлением. Отжиг отливок (режим Т2) применяют для уменьшения литейных напряжений. Температура такого отжига около 300 °С, выдержка 2—4 ч.

Закалку без последующего искусственного старения (режим Т4) применяют в тех случаях, когда необходима повышенная пластичность при прочности меньшей, чем после искусственного старения, или же повышенная стойкость против коррозии.

Обработка по режиму Т6 включает закалку и полное искусственное старение, т. е. старение для достижения максимального упрочнения.

Обработка по режиму Т5 состоит из закалки и неполного искусственного старения, т. е. старения при температуре более низкой, чем при обработке по режиму Т6. Цель такой обработки — обеспечить повышенную пластичность (по сравнению с обработкой Т6).

Режим Т7 — это закалка и стабилизирующее старение (перестаривание), проводимое при температуре более высокой, чем по режиму Т6 для стабилизации свойств и размеров деталей.

Время выдержки при нагреве под закалку разных сплавов колеблется от 2 до 16 ч. Детали, отлитые в песчаную форму, по сравнению с кокильными отливками имеют более грубую структуру, поэтому их большее время выдерживают при температуре закали. Чем больше сечение отливки, тем грубее ее структура и больше время выдержки под закалку, необходимое для растворения избыточных фаз.

Нагрев под закалку может быть двухступенчатым. На первой ступени в массивных частях отливки рассасывается наиболее легкоплавкая эвтектика, после чего, не опасаясь пережога, можно поднять температуру закали для более полного растворения избыточных фаз. Отливки закаливают в холодной воде. Для уменьшения закалочных напряжений воду подогревают до 80–100 °С.

В табл. 1.12 в качестве примера приведены режимы термообработки и свойства некоторых литейных сплавов в разных состояниях.

Таблица 1.12

**Режимы термической обработки и гарантируемые свойства
литейных алюминиевых сплавов**

Марка сплава	Способ литья *	Вид термообработки	Закалка		Старение		σ_b , МПа	δ , %
			T , °С	τ , ч	T , °С	τ , ч		
AK12	Д	—	—	—	—	—	160	1,0
AK9	З, В, К, Д	—	—	—	—	—	160	1,0
	К, Д	T1	—	—	175	5–17	200	0,5
	К	T6	535	2–6	175	10–15	250	1,0
AK9ч	ЗМ, ВМ	T6	535	2–6	175	10–15	230	3,0
AK7ч	З, В	T4	535	2–6	—	—	180	4,0
	З, В	T5	535	2–6	150	1–3	200	2,0
	ЗМ, ВМ	T6	535	2–6	200	2–5	230	1,0
	ЗМ, ВМ	T7	535	2–6	225	3–5	200	2,0
	З, В	T5	515	3–5	—	—	—	—
AK5M	З, В	T5	525	1–6	175	5–10	200	1,0
			—	—	—	—	—	—
AK8M3ч	К	T5	510	4–6	160	6–12	400	4,0
	Д	—	—	—	—	—	300	2,0
AM4,5Kд	К	T6	535	5–9	—	—	—	—
			545	5–9	170	6–10	500	4,0
AMГ10	З, К	T4	430	20	—	—	320	12

* З — литье в песочные (земляные) формы; В — литье по выплавляемым моделям; К — литье в кокиль; Д — литье под давлением; М — модифицирование.

Отливки можно дополнительно упрочнить с помощью *высокотемпературной газостатической обработки (ВГО)*. Их помещают в специальный газостат, где они при повышенной температуре и давлениях до 100 МПа (1000 ат) подвергаются всестороннему сжатию. Такое сжатие практически не изменяет формы и размеров детали по окончании ВГО. В то же время вблизи внутренних микропустот усадочно-го происхождения условие всестороннего равномерного сжатия нарушено и происходит локальная пластическая деформация, приводящая к залечиванию микронесплошностей. ВГО может повысить σ_v на 20 %, а циклическую долговечность — на один—два порядка. Из-за высокой стоимости газостатов ВГО целесообразно применять только для обработки особо ответственных литых деталей. Упрочняющую термообработку, естественно, применяют после ВГО.

Силумины

Наиболее широко используемые алюминиевые сплавы для фасонного литья — силумины — сплавы на основе системы Al—Si. Эвтектика в системе Al—Si (см. рис. 1.2) сравнительно пластична. Поэтому силумины для обеспечения высоких литейных свойств могут содержать много эвтектики. Эвтектика состоит из α -раствора кремния в алюминии и раствора алюминия в кремнии, который при анализе силуминов обычно рассматривают как практически чистый кремний. Под световым микроскопом на шлифе эвтектика выглядит в виде светлой матрицы — α -раствора и изолированных иголок кремния (рис. 1.10).



Рис. 1.10. Микроструктура модифицированного доэвтектического — *а*, эвтектического — *б* и заэвтектического — *в* силумина ($\times 250$):

а — первичные α -кристаллы и эвтектика α +Si; *б* — эвтектика α +Si;
в — первичные кристаллы кремния и эвтектика α +Si

В действительности эти иголки являются сечениями тонких пластин, образующих непрерывный кремниевый каркас эвтектической колонии. Эвтектика Al–Si относится к числу аномальных: колонии эвтектики на шлифе не видны.

Пластинчатая форма кремния в эвтектике обуславливает низкие механические свойства силумина. Для повышения и прочности, и пластичности силумины модифицируют добавкой $\sim 0,01\%$ Na, который вводят замешиванием в расплав его галоидных солей, например смеси $2/3$ NaF и $1/3$ NaCl (1–2 % от массы расплава). Под действием натрия кремний в эвтектике кристаллизуется в форме сильно разветвленного скелета с тонкими ветвями волокнистой формы, которые наиболее отчетливо выявляются с помощью растрового электронного микроскопа после избирательного вытравливания на шлифе алюминиевого твердого раствора (рис. 1.11, *а*). Сечения этих ветвей в плоскости шлифа под световым микроскопом имеют внутри эвтектики глобулярный или точечный вид (рис. 1.11, *б*).

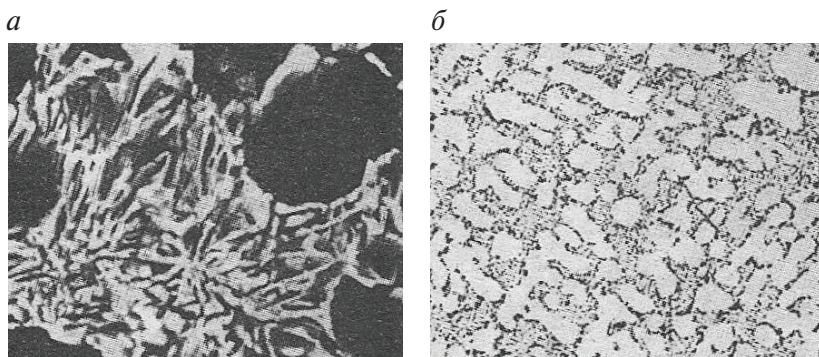


Рис. 1.11. Микроструктура модифицированного натрием доэвтектического силумина АК9ч:

а — РЭМ ($\times 1000$), изображение во вторичных электронах после глубокого вытравливания на шлифе алюминиевого α -раствора (α -фаза — темная, эвтектический кремний — светлый); *б* — световая микроскопия ($\times 250$, α -фаза — светлая, эвтектический кремний — темный)

Большие округлые темные участки на рис. 1.11, *а* и светлые на рис. 1.11, *б* это сечения ветвей дендритов первичного α -раствора кремния в алюминии в доэвтектическом силумине. Натрий не влияет на форму и размеры первичных кристаллов. Несмотря на то, что указанный способ модифицирования силумина был предложен еще в 1920 г., до сих пор природа модифицирования не установлена. Одна

из последних гипотез сводится к следующему: атомы натрия адсорбируются на поверхности растущего кремния и способствуют образованию на ней множества двойников, которые и обуславливают сильное разветвление кремния в эвтектических колониях.

В качестве модификатора более выгодно вместо натрия использовать добавку $\sim 0,1\%$ Sr. Под действием этой добавки кремний в эвтектике кристаллизуется в виде тонкоразветвленных дендритов. Модифицирующее действие натрия из-за его выгорания не сохраняется при переплаве, поэтому натрий необходимо вводить в расплав непосредственно перед литьем деталей на машиностроительном заводе. В отличие от этого модифицирующее действие стронция не исчезает при переплаве, поэтому стронций можно вводить в силумин при его выплавке на металлургическом заводе.

Поскольку повышение механических свойств при модифицировании связано с изменением формы кремния в эвтектике, то чем больше эвтектики в силумине, тем сильнее влияние модифицирования на его свойства. При содержании кремния в силумине менее $\sim 5\%$ модифицирование обычно не применяют.

Переход от пластинчатой формы кремния в эвтектике силумина к волокнистой происходит также при увеличении скорости кристаллизации: в тонкостенных кокильных отливках и деталях, отлитых под давлением, эвтектика и без добавки натрия имеет модифицированный вид.

Силумины всегда содержат примесь железа. Если содержание железа такое, что на диаграмме состояния Al—Si—Fe (см. рис. 1.12) состав силумина находится выше линии P_2E , то первично кристаллизуется соединение FeSiAl_5 (β -фаза). В соответствии с ходом линии P_2E первичные кристаллы FeSiAl_5 образуются при содержании железа более $0,8\%$ в силумине эвтектического состава и при большей концентрации железа — в доэвтектических силуминах. Первичные кристаллы FeSiAl_5 имеют форму длинных тонких пластин (см. рис. 1.13, а, на шлифе — иглы). При более низком содержании железа (см. рис. 1.9 — ниже линии P_2E) соединение FeSiAl_5 образуется только в составе двойной и тройной эвтектик в виде коротких пластинок.

Длинные пластины первичных кристаллов FeSiAl_5 сильно снижают пластичность силуминов. Для ее повышения в силумины вводят марганец ($0,2\text{--}0,6\%$), который образует железомарганцовистую фазу $(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$, кристаллизующуюся в скелетообразной форме в составе эвтектики (см. рис. 1.13, б).

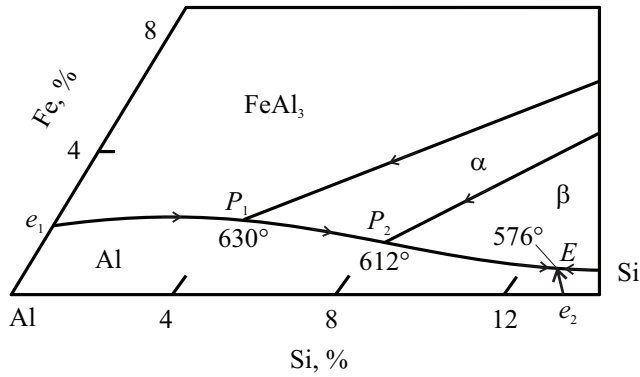


Рис. 1.12. Проекция поверхности ликвидуса системы Al–Si–Fe

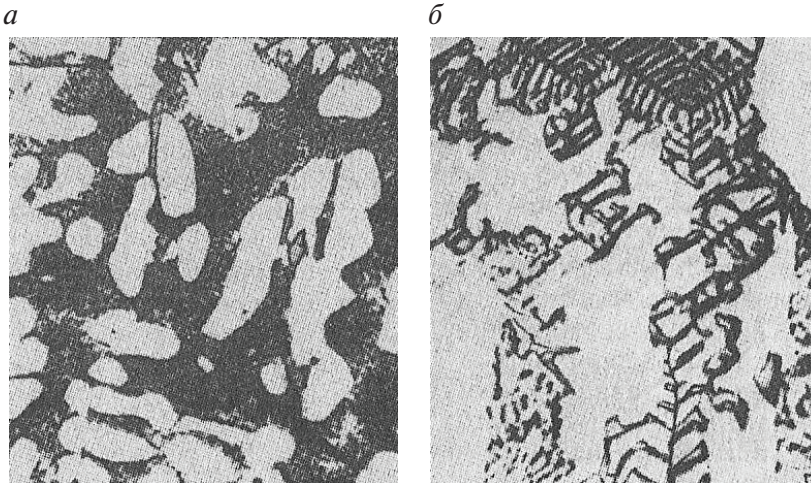


Рис. 1.13. Микроструктура модифицированного натрия доэвтектического силумина с иглами FeSiAl_5 — *a* и скелетной железомарганцевистой фазой $(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ — *б*, $\times 250$

Иногда эта скелетная фаза эвтектики похожа на иероглифы, и такую структурную составляющую называют «китайский шрифт». При большем содержании марганца соединение $(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ первично кристаллизуется из расплава в виде компактных граненых кристаллов, что тоже способствует повышению пластичности, если эти кристаллы достаточно мелкие.

Из диаграммы состояния, представленной на рис. 1.2, следует, что сплавы системы Al–Si можно подвергать закалке на пересыщенный

кремнием алюминиевый твердый раствор и старению, но, как показывает эксперимент, эффект упрочнения при старении очень мал. Последнее объясняется тем, что кремний не выделяется из алюминиевого твердого раствора в достаточно дисперсной форме. Вместе с тем в системе Al—Si не образуются и интерметаллиды, полукогерентные дисперсные выделения которых в пересыщенном алюминиевом растворе могли бы существенно упрочнить сплав. Для образования таких фаз-упрочнителей в силумины вводят добавки магния (десятые доли процента) и меди (до нескольких процентов).

В литых сплавах магний связан в силицид Mg_2Si , а медь может входить в состав $CuAl_2$ и W -фазы ($Cu_2Mg_8Si_6Al_5$). Все эти фазы входят в эвтектики, чаще всего вырожденные, и располагаются по границам дендритных ячеек алюминиевого твердого раствора.

При анализе термической обработки все промышленные силумины можно рассматривать как сплавы систем Al—Si, Al—Si—Mg и Al—Si—Mg—Cu. Во время нагрева под закалку в термически упрочняемых силуминах протекают следующие процессы. Во-первых, увеличивается концентрация кремния, магния и меди в твердом растворе на основе алюминия в результате частичного растворения в нем эвтектического кремния, частичного или полного растворения Mg_2Si , $CuAl_2$ и W -фазы. Во-вторых, кремний, который в эвтектических колониях образует непрерывный пространственный каркас, фрагментируется и его фрагменты коагулируют, образуя частично скругленные включения в матрице алюминиевого твердого раствора (рис. 1.14).

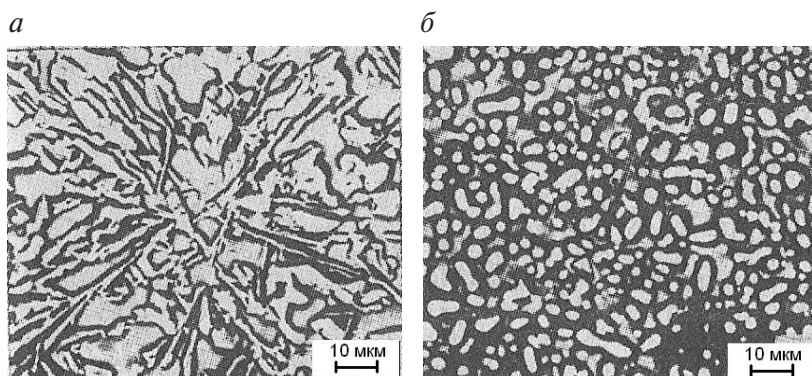


Рис. 1.14. Форма эвтектического кремния в немодифицированном силумине АК9с после литья — *a* и нагрева под закалку до 550 °С, 10 ч — *б*; РЭМ, изображение в отраженных электронах после глубокого вытравливания на шлифе алюминиевого α -раствора (эвтектический кремний — светлый, α -фаза — темная)

Эти процессы аналогичны процессам образования сфероидизированного цементита при отжиге заэвтектоидной стали. Железосодержащие игольчатые и скелетные фазы из-за их малой растворимости в алюминиевом твердом растворе при нагреве под закалку форму обычно не изменяют. Образование компактных изолированных включений кремния, распределенных в матрице из алюминиевого раствора, объясняет, почему закалка силуминов приводит к повышению прочности σ_b и в несколько раз относительного удлинения δ .

При искусственном старении из пересыщенного алюминиевого раствора вначале выделяется промежуточная фаза β'' (Mg_2Si), а затем при наличии меди в силумине — фаза S' ($CuMgAl_2$), которые и обеспечивают упрочнение при старении. Сплав АК12 — единственный промышленный силумин без специальных добавок (см. табл. 1.11). Интервал концентрации кремния в этом силумине (10–13 %) включает эвтектический состав. При модифицировании натрием сплав становится доэвтектическим: он содержит эвтектику и первичные кристаллы алюминиевого раствора. Этот силумин обладает наилучшими литейными свойствами и его применяют в крупносерийном производстве малонагруженных деталей, в частности получаемых литьем под давлением.

При кокильном литье и литье под давлением содержание примеси железа в этом и других силуминах более высокое, чем при литье в песчаные формы и по выплавляемым моделям (см. табл. 1.11). Это обусловлено тем, что при кристаллизации с большой скоростью при литье в кокиль и под давлением измельчаются железосодержащие фазы и тем самым ослабляется их вредное влияние на механические свойства. При литье под давлением даже полезно поддерживать повышенную концентрацию железа в силумине для предотвращения прилипания (приваривания) отливки к стальной пресс-форме.

Термически упрочняемые силумины АК9, АК9ч, АК9пч, АК7, АК7ч и АК7пч (см. табл. 1.11 и 1.12), относящиеся к системе Al–Si–Mg, имеют хорошие литейные свойства и прочность, позволяющие использовать их для отливки средненагруженных деталей разными способами. Многие детали из этих силуминов благодаря хорошей герметичности работают в пневмо- и гидросистемах (не дают течи под давлением воздуха, воды или масла). Высокая герметичность обусловлена узким интервалом кристаллизации и большим количеством эвтектики.

Термически упрочняемые медистые силумины АК5М и АК5М2 (см. табл. 1.11 и 1.12) относятся к системе Al–Si–Cu–Mg. Добавки

меди повышают теплопрочность и улучшают обрабатываемость резанием, но снижают пластичность и коррозионную стойкость.

Сплав АК8 МЗч — наиболее прочный из всех силуминов (см. табл. 1.11 и 1.12). Он дополнительно легирован цинком и малыми добавками титана, бора и бериллия. Цинк входит в твердый раствор и упрочняет сплав, а титан совместно с бором измельчает зерно. Бериллий связывает примесь железа в компактные кристаллы $\text{Fe}_2\text{Be}_5\text{Al}_4$, предотвращая образование пластин FeSiAl_5 , благодаря чему повышаются пластичность и вязкость разрушения. Этот сплав используют для изготовления наиболее нагруженных, в том числе и герметичных деталей литьем в кокиль, под давлением и жидкой штамповкой.

Особую группу составляют поршневые сплавы. Сплав для поршней двигателей внутреннего сгорания должен быть жаропрочным (днище поршня может разогреваться до 350°C), иметь низкий температурный коэффициент линейного расширения, обладать размерной стабильностью и износостойкостью. Этими качествами обладает медистый силумин АК12М2МгН с повышенным содержанием магния и добавкой никеля (см. табл. 1.11). Высокое содержание кремния (сплав близок к эвтектическому составу) обеспечивает хорошие литейные свойства и низкий коэффициент линейного расширения. Жаропрочность обеспечивают добавки меди, никеля и магния, образующие большое количество интерметаллидов эвтектического происхождения: $(\text{Cr}, \text{Ni})_2\text{Al}_3$, CuAl_2 , Mg_2Si и W ($\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Al}_5$). После литья поршни подвергают стабилизирующему старению при 200°C , 6–12 ч без предварительной закалки (режим Т1). Основная фаза-упрочнитель при старении — β'' (Mg_2Si).

Для изготовления поршней автомобильных двигателей используют также заэвтектический силумин АК21 М2,5 Н2,5 (см. табл. 1.11). Основное отличие структуры этого сплава от структуры других силуминов — первичные кристаллы кремния. Благодаря очень высокому содержанию кремния (21 %) заэвтектический силумин отличается от других силуминов более низким температурным коэффициентом линейного расширения, что весьма ценно для поршневого сплава. Недостаток заэвтектического силумина — низкая пластичность и нестабильность эксплуатационных свойств из-за образования крупных первичных кристаллов кремния. Для их измельчения и более равномерного распределения используют малую добавку фосфора. Предполагают, что образующиеся многочисленные дисперсные частички

фосфида алюминия, изоморфные кристаллам кремния, служат для них зародышами.

Значительная часть силуминов является вторичными сплавами: их выплавляют из лома и отходов. Такие силумины, как правило, отличаются повышенным содержанием железа и других металлических примесей. Особенно важно, что вторичные сплавы, по сравнению с первичными, содержат значительно больше неметаллических включений (оксидов и др.) и водорода, обуславливающего газовую пористость. В результате вторичные сплавы имеют более низкую пластичность, чем первичные (см., например, табл. 1.11 и 1.12 — вторичный сплав АК9 и первичный сплав АК9ч).

Сплавы на основе системы Al—Cu

Эти литейные сплавы близки по составу к дуралюминам: они содержат около 4,5 % Cu и 0,8 % Mn, но в отличие от дуралюминов не содержат магния. Для измельчения зерна в них вводят небольшую добавку титана. Главное достоинство сплавов этой группы — высокая прочность и жаропрочность, а основной недостаток — худшие, по сравнению с силуминами, литейные свойства. По составу эти сплавы находятся вблизи точки предельной растворимости при эвтектической температуре (см. рис. 1.3, в), имеют широкий интервал кристаллизации и содержат очень мало эвтектики, в основном неравновесной. Поэтому они склонны к образованию усадочной пористости и горячих трещин.

Сплав АМ4,5 Кд (см. табл. 1.11 и 1.12) — самый прочный из всех литейных алюминиевых сплавов. По уровню прочности в состоянии Т6 при литье в кокиль ($\sigma_b \geq 500$ МПа) он превосходит наиболее прочный ковочный сплав АК8 (см. табл. 1.3). Сплав подвергают двухступенчатому нагреву под закалку: сначала при 535 °С, 5–9 ч для рассасывания наиболее легкоплавкой неравновесной эвтектики в массивных частях отливок, а затем при 545 °С, 5–9 ч для более полного растворения избыточных фаз. Исключительно важную роль играет добавка 0,07–0,25 % Cd, которая при старении по режиму Т6 (170 °С, 6–10 ч) способствует выделению фазы-упрочнителя θ' (CuAl_2) в очень дисперсной форме. Сплав без добавки кадмия имеет σ_b меньше примерно на 100 МПа. Следует отметить, что высокие механические свойства сплава достигаются только при весьма низком содержании примеси железа (не более 0,15 %).

Сплавы на основе системы Al—Mg

Типичные представители этой группы — сплавы АМгбл и АМг10 (см. табл. 1.11 и 1.12), содержащие в среднем 6 и 10 % Mg и малые добавки титана, циркония и бериллия (буквой «л» в конце марки АМгбл этот литейный сплав отличается от деформируемого магналия АМгб).

Свойства сплавов определяются главным легирующим элементом — магнием, который упрочняет сплав, входя в твердый раствор на основе алюминия (см. рис. 1.3, б). Рассматриваемые сплавы подвергают только закалке (режим Т4), так как старение дает небольшой прирост прочности, но значительно снижает пластичность и коррозионную стойкость.

В литом состоянии сплавы содержат неравновесную эвтектику, которая вырождена в фазу β (Mg_5Al_8), расположенную по границам дендритных ячеек. Из-за хрупкости β -фазы литые сплавы с такой структурой малопластичны. При нагреве под закалку β -фаза полностью переходит в твердый раствор и закаленные сплавы отличаются высокой пластичностью.

Малые добавки титана и циркония модифицируют литую структуру. Кроме того, эти элементы частично входят в твердый раствор, обуславливая твердорастворное упрочнение. Добавка бериллия, образующая плотную и прочную оксидную пленку, предохраняет сплавы с высоким содержанием магния от окисления при плавке, литье и термообработке.

По стойкости против общей коррозии, в том числе в морской воде, сплавы на основе системы Al—Mg значительно превосходят все другие литейные алюминиевые сплавы, что и определяет области их применения. Однако следует учитывать, что нагрев сплава АМг10 выше 80 °С приводит к выделению по границам зерен тонких пленок β -фазы, обуславливающих склонность к межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию. Органические недостатки сплавов на базе системы Al—Mg — плохие литейные свойства из-за широкого интервала кристаллизации, достигающего 100–120 °С, и очень низкая теплопрочность. Так, при 300 °С предел сточасовой прочности σ_{100}^{300} сплава АМг10 в 2 раза меньше, чем силумина АК8 МЗч, и в 7 раз меньше, чем жаропрочного сплава АМ4,5 Кд. Для длительной работы при повышенной температуре сплавы Al—Mg непригодны.

1.5. Области применения

Алюминиевые сплавы являются доминирующим конструкционным материалом в авиации. Их применяют для изготовления силовых элементов самолета: обшивки, шпангоутов, лонжеронов, нервюр, а также топливных и масляных баков.

Алюминиевые сплавы, все более широко применяемые в судостроении, имеют существенное преимущество перед сталями. Алюминиевые корпуса не обрастают ракушками, что резко ухудшает обтекаемость корабля и снижает скорость его движения. На очистку стального корпуса от ракушек тратится очень много времени и средств. Поэтому, хотя первоначальная стоимость алюминиевого корпуса дороже стального, в эксплуатации он дешевле и первоначальные избыточные затраты быстро окупаются.

Высокая электропроводность алюминия обуславливает широкое применение его для массивных проводников электрического тока (линии передач, оболочки высоковольтных кабелей, шины распределительных устройств), т. е. там, где наиболее ощутимы его преимущества по сравнению с другими материалами. Так, алюминиевые оболочки кабелей обладают меньшей плотностью и большей прочностью, чем свинцовые. Для этих целей расходуют большое количество алюминия. В промышленно развитых странах примерно 15 % всего произведенного алюминия расходуется на электротехнические нужды.

Алюминиевые сплавы широко используют в строительстве и транспортном машиностроении.

Алюминий и некоторые его сплавы обладают свойством не терять пластичности при криогенных температурах, поэтому из них изготавливают резервуары для хранения криогенных жидкостей, например, жидкого метана (температура -161°C). Из чистого алюминия делают теплообменники для снижения гелия, который, как известно, переходит в жидкое состояние при 4 К.

Алюминий и его сплавы применяют в промышленных и бытовых холодильниках. Хорошо известно применение алюминия в пищевой промышленности. Тонкую алюминиевую фольгу толщиной 0,009 мм применяют для упаковки различного вида продуктов. Из алюминиевой ленты толщиной 0,2–0,3 мм изготавливают консервные банки.

Остановимся еще на одном специфическом применении алюминиевых сплавов, а именно в атомных реакторах. Большинство атомных реакторов сейчас работает на тепловых нейтронах. Для конструктивных элементов таких реакторов нужны металлы, слабо поглощающие нейтроны. Алюминий, относящийся к их числу, кроме того, обладает хорошей коррозионной стойкостью в горячей воде и перегретом паре, CO_2 , т. е. в тех средах, которые часто применяют в качестве теплоносителя в реакторах.

Глава 2.

Магний и его сплавы

Магний — двухвалентный элемент, имеющий ГП решетку с соотношением осей $c/a = 1,62$ ($c = 0,02$ нм, $a = 0,32$ нм), почти равным теоретическому значению (1,633). По химическим свойствам магний относится к щелочно-земельным металлам.

Температура плавления магния чистотой 99,99 % составляет 651 °С. Плотность магния при 20 °С — 1,738 г/см³. Значения тепло- и электропроводности составляют ~1/3 от соответствующих значений для меди. Модули Юнга и сдвига невелики и составляют всего 44,1 ГПа и 17,85 ГПа соответственно. Однако удельные значения этих характеристик почти такие же, как у алюминия. Модули упругости магния анизотропны. Магний при низких температурах обладает невысокой пластичностью ($\sigma_{\text{в}} = 180$ МПа) выше, чем у алюминия ($\sigma_{\text{в}} = 70$ МПа).

Магний — химически активный металл. Свежая поверхность металла быстро тускнеет из-за окисления на воздухе с образованием на поверхности оксидной пленки из MgO, которая защищает от окисления до температуры 450 °С. При более высоких температурах резко возрастает скорость окисления магния, оксидная пленка становится рыхлой, пористой, вследствие чего облегчается доступ кислорода к поверхности металла. При нагреве на воздухе до температур выше 623 °С магний воспламеняется и горит, излучая ослепительный яркий свет. Таким образом, оксидная пленка на магнии не обладает достаточными защитными свойствами при повышенных температурах.

2.1. Общие особенности структуры и свойств магния и его сплавов

Влияние примесей и легирующих элементов на структуру и свойства магниевых сплавов

Промышленность выпускает несколько марок первичного магния (табл. 2.1). По ГОСТ 8040150—93 первичный магний маркируется буквами «Мг» (содержание магния не менее 99,00 %), а цифры — сотые доли.

Таблица 2.1

Химический состав стандартных марок первичного магния

Марка	Mg, %, не менее	Всего примесей, %
Mg80	99,80	0,20
Mg90	99,90	0,10
Mg95	99,95	0,05
Mg98	99,98	0,02

Кроме производства сплавов на его основе, магний используется для получения титана магниетермическим способом и легирования алюминиевых сплавов, а изделия из чистого магния не производят. В последние десятилетия увеличилась доля использования магниевых сплавов в виде легких конструкционных материалов в автомобильной промышленности, в качестве конструкционных материалов в изделиях электроники и оптических приборах.

Все компоненты, входящие в состав магниевых сплавов, можно, как и в алюминиевых, разделить на три группы: основные легирующие элементы, малые добавки и примеси. Одни и те же элементы могут относиться к разным группам в зависимости от их количества и состава сплава. Однако такие химические элементы, как никель, железо и медь, являются наиболее вредными примесями в деформируемых и литейных магниевых сплавах, так как они снижают коррозионную стойкость изделий и их содержание строго контролируется и ограничивается.

В качестве основных легирующих элементов в большинстве промышленных литейных и деформируемых сплавов используют алюминий, цинк, неодим и литий. Основными легирующими элементами их

называют потому, что они вводятся в магний в относительно больших количествах (проценты) и определяют главные особенности структуры и свойств сплавов.

Алюминий и цинк — наиболее распространенные основные легирующие элементы в магниевых сплавах общего назначения, поскольку они более доступны и менее дороги, чем остальные. В равновесии с Mg в системе Mg–Zn находится промежуточная фаза MgZn (73 % Zn), образующаяся по перитектической реакции $L + \text{Mg}_2\text{Zn}_3 \rightarrow \text{MgZn}$ при температуре 349 °C (рис. 2.1). Максимальная растворимость цинка в твердом магнии составляет примерно 8 % и с понижением температуры уменьшается до 1,7 % при 150 °C.

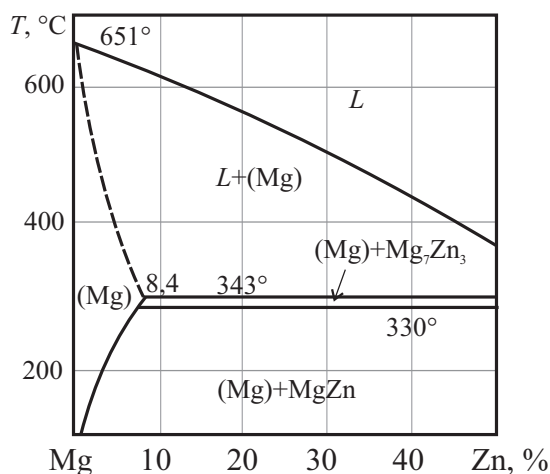


Рис. 2.1. Фазовая диаграмма системы Mg–Zn

В системе Mg–Al ближайший к магнию является конгруэнтно-плавящаяся промежуточная γ -фаза переменного состава на основе интерметаллида $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (46 % Al). При температуре 437 °C эта фаза совместно с (Mg) участвует в эвтектическом равновесии $L \rightarrow \text{Mg} + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$. Максимальная растворимость алюминия в магнии при температуре эвтектики составляет 12,7 % и уменьшается при понижении температуры (см. рис. 2.2).

В трехкомпонентной системе Mg–Al–Zn кроме перечисленных фаз, в равновесии с магниевым твердым раствором может присутствовать тройная фаза T ($\text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Mg}_2$), которая при температуре 380 °C участвует в эвтектическом равновесии $L \rightarrow \text{Mg} + \text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3 + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (см. рис. 2.3).

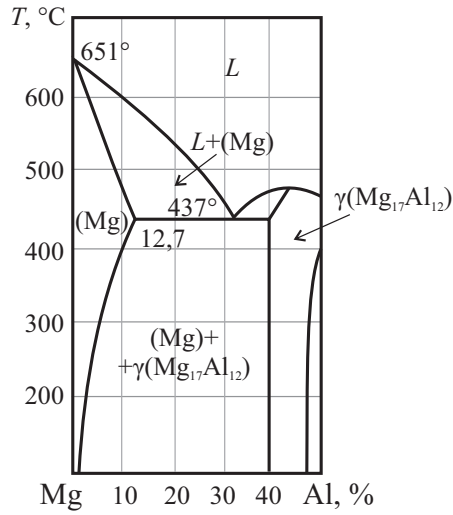


Рис. 2.2. Фазовая диаграмма системы Mg–Al

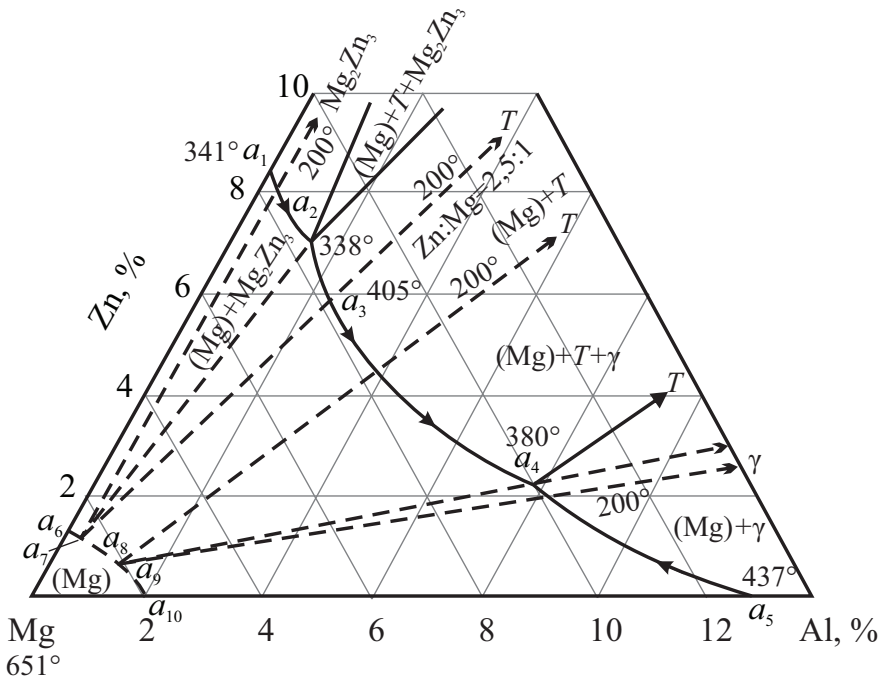


Рис. 2.3. Магниевый угол системы Mg–Al–Zn

В сплавах системы Mg–Al–Zn основным упрочнителем является алюминий. Цинк повышает механические свойства в меньшей сте-

пени. Большая переменная растворимость данных элементов в магнии (см. рис. 2.3) позволяет применять закалку и старение.

Практически наибольший эффект закалки наблюдается у сплавов, содержащих суммарно $> 7\%$ Al и Zn. При этом максимальное значение предела прочности достигается в сплавах, где содержание цинка составляет 1–4%, но его упрочняющее действие сохраняется лишь до температур 150–200 °С. Введение цинка измельчает зерно, однако его количество необходимо ограничивать во избежание повышенной пористости сплавов.

В системе Mg–Ce ближайшей к магнию является инконгруэнтно-плавящаяся промежуточная фаза, которая совместно с Mg участвует в эвтектическом равновесии $L \rightarrow \text{Mg} + \text{Mg}_9\text{Ce}$. Максимальная растворимость церия в магнии при температуре эвтектики составляет 0,74% и уменьшается при понижении температуры (рис. 2.4). Дисперсные включения фазы Mg_9Ce способствуют измельчению зерна магниевого раствора, повышению прочности и пластичности.

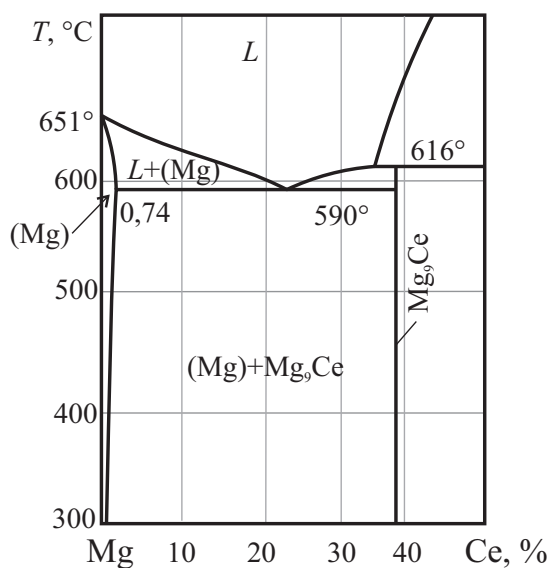


Рис. 2.4. Фазовая диаграмма системы Mg–Ce

Неодим с магнием образует промежуточную фазу Mg_9Nd (39,5% Nd), которая способствует повышению сопротивления ползучести сплавов (см. рис. 2.5). Ее образование при старении повышает прочность за счет создания дисперсной гетерогенной структуры.

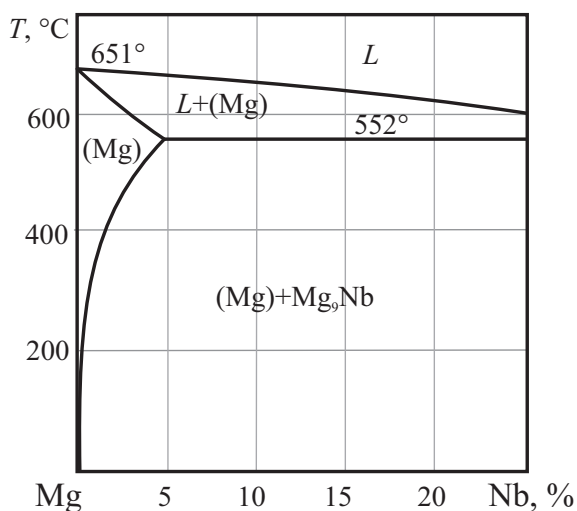


Рис. 2.5. Фазовая диаграмма системы Mg–Nb

При литье крупных слитков и отливок с большими поверхностями сплавы, содержащие церий и неодим, легируют малым количеством бериллия для защиты от окисления. Содержание данного элемента обычно не превышает 0,0001 % во избежание роста зерна.

Легирование магния литием, имеющим плотность 0,53 г/см³, приводит к значительному снижению плотности полученных сплавов (1,3–1,6 г/см³) и, следовательно, к повышению удельных характеристик их механических свойств. Плотность магниево-литиевых сплавов на 10–25 % меньше плотности магниевых сплавов других систем и почти на 50 % — алюминиевых сплавов. Жесткость конструкций из магниево-литиевых сплавов выше жесткости конструкций из других материалов, включая сталь и титан. К тому же в системе Mg–Li с увеличением содержания лития происходит смена фазового состава от α -фазы с ГП структурой к β -фазе с ОЦК решеткой (см. рис. 2.6), что способствует резкому росту пластичности. Это связано с появлением β -фазы в структуре сплавов, имеющей большее число систем скольжения, свойственных кубической структуре.

Цирконий с магнием промежуточных фаз не образует. При концентрациях Zr > 0,4–0,5 % из жидкости первично кристаллизуется твердый раствор на основе циркония (см. рис. 2.7).

При температуре 654 °С имеется невариантное перитектическое превращение. Растворимость циркония в жидком магнии при этой

температуре составляет 0,6 %, а в твердом магнии — 3,6 %. Растворимость циркония в твердом магнии резко уменьшается при понижении температуры и при 300 °С составляет — 0,3 %.

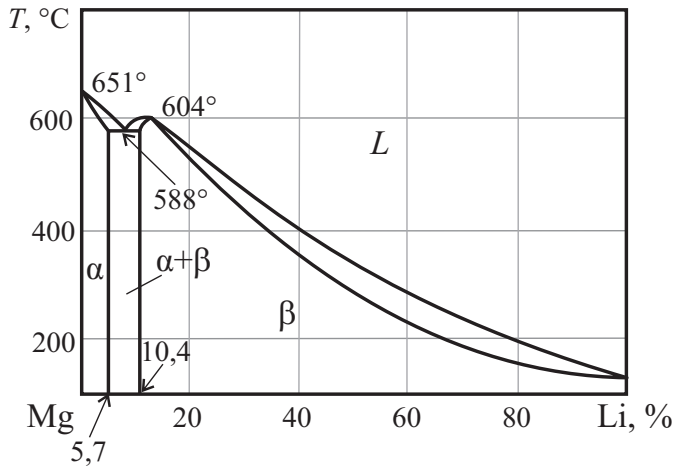


Рис. 2.6. Фазовая диаграмма системы Mg–Li

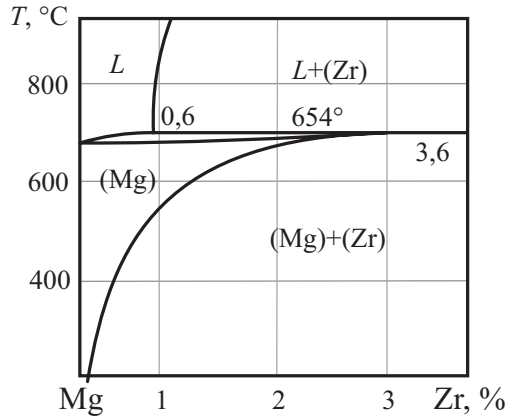


Рис. 2.7. Фазовая диаграмма системы Mg–Zr

Выделение частиц циркониевого раствора способствует увеличению числа центров кристаллизации в расплаве и, следовательно, измельчению зерна основной фазы магниевых твердых растворов.

В сплавах системы Mg–Al–Zn цирконий оказывает демодифицирующее действие. Поэтому его количество ограничивают до 0,0002 %. В то же время в сплавах системы Mg–Zn–Zr (см. рис. 2.8) последний

элемент применяется как легирующий. Его вводят в магний совместно с цинком для измельчения зерна.

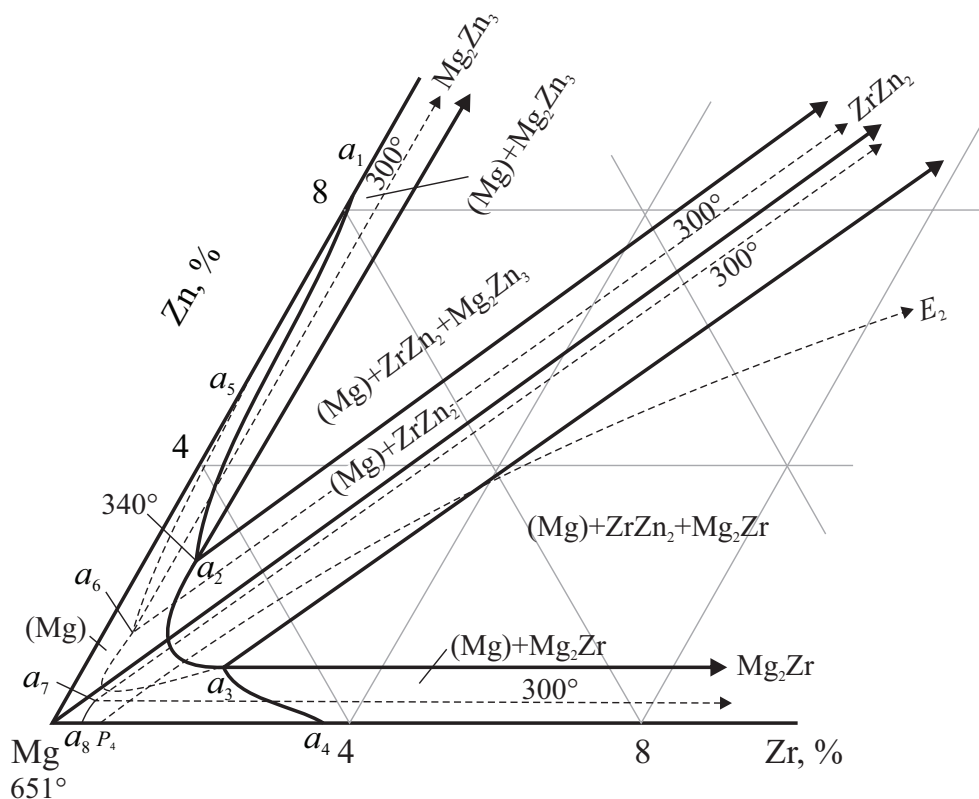


Рис. 2.8. Фазовая диаграмма системы Mg–Zn–Zr

Слитки и отливки имеют однородную мелкозернистую структуру, мало зависящую от толщины сечения, и, как следствие, высокие и однородные механические свойства. Помимо эффективного измельчения зерна он оказывает рафинирующее действие, очищая сплавы от вредных примесей Fe и Si. Цирконий препятствует также росту зерна при рекристаллизации и является незаменимым элементом в жаропрочных магниевых сплавах, работающих при температурах 250–300 °С. Кроме того, цирконий связывает водород, препятствуя тем самым развитию пористости и повышая коррозионную стойкость магниевых сплавов.

Марганец используется как основной легирующий элемент в деформируемых магниевых сплавах. Он не образует с магнием промежуточных соединений (см. рис. 2.9) и выделяется почти в чистом виде.

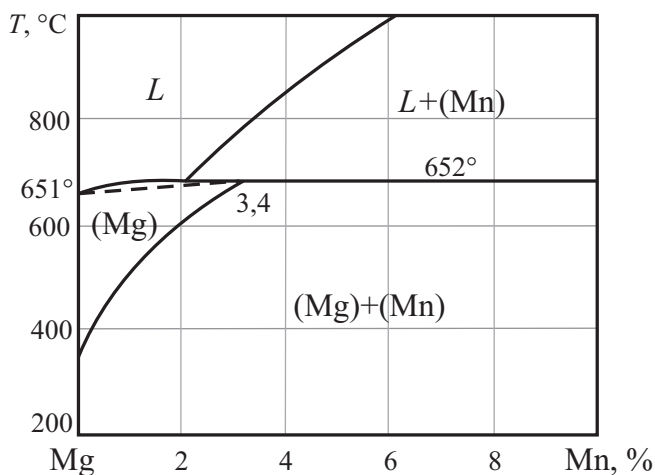


Рис. 2.9. Фазовая диаграмма системы Mg—Mn

При температуре 652 °C Mn участвует с Mg в перитектической реакции $L + Mn \rightarrow Mg$; при этом максимальная растворимость Mn в Mg составляет 3,4 % при 652 °C до 0,8 % при 500 °C. При 200 °C она практически равна нулю. Однако сплавы систем Mg—Mn термической обработкой не упрочняются из-за невысокой концентрации марганца в твердом растворе и недостаточной дисперсности выделений фазы Mn. Основная цель легирования магния марганцем — улучшение коррозионной стойкости и свариваемости. Повышение коррозионной стойкости объясняется образованием нерастворимых в расплаве соединений марганца с железом, которые при плавке оседают на дно тигля из-за большей их плотности, и тем самым нейтрализуется вредное влияние железа.

Некоторые магниевые сплавы приготавливают из чистейшего магния, что приводит к повышению пластичности и коррозионной стойкости. Например, используют литейные сплавы МЛ4пч (пч — повышенная чистота сплава). Сплав МЛ5 применяют также для общего назначения, в этом случае его маркируют МЛ5он. Сплавы марок МЛ5пч, МЛ5, МЛ5он имеют один и тот же химический состав, но различаются по чистоте. Суммарное содержание примесей в сплавах МЛ5пч, МЛ5 и МЛ5он составляет 0,14; 0,5 и 0,7 % соответственно.

Редкоземельные металлы (РЗМ) образуют с магнием химические соединения, которые повышают жаропрочность и технологические свойства, а также позволяют снизить окисляемость сплавов в жидком

и твердом состоянии. Высокая жаропрочность сплавов с РЗМ объясняется с высокой дисперсностью продуктов распада при старении.

В частности, лантан способствует увеличению механических свойств при комнатной и повышенных температурах. Кадмий обладает неограниченной растворимостью в твердом магнии. Он повышает технологическую пластичность сплавов, обеспечивая условия для более высоких степеней деформации, что приводит к повышению механических свойств.

Несмотря на то, что в последние годы увеличен спрос и расширены области применения магниевых сплавов, современной литературы на данную тему, особенно отечественной, недостаточно. Поэтому при выборе или разработке сплава, удовлетворяющего заданному уровню свойств, приходится обращаться к ранее опубликованной литературе, учитывать технологию получения детали и влияния состава. Поскольку магниевые сплавы, как правило, имеют три или четыре легирующих элемента, то их фазовый состав необходимо изучать с помощью многокомпонентных диаграмм состояния.

2.2. Термическая обработка магниевых сплавов

Слитки деформируемых магниевых сплавов подвергают гомогенизации для повышения технологичности при горячей обработке давлением. Гомогенизацию слитков магниевых сплавов часто совмещают с их нагревом под обработку давлением. Нагрев металла при такой совмещенной операции бывает достаточно длительным, но меньшим, чем при гомогенизации, и большим, чем при нагреве под обработку давлением.

Температура начала рекристаллизации чистого магния равна — 150 °С, а магниевых сплавов — 250–280 °С. Поэтому рекристаллизационный отжиг магниевых сплавов обычно проводят при температуре — 350 °С. Отжиг при более высоких температурах приводит к росту зерна, что снижает механические свойства магниевых сплавов. Рекристаллизационный отжиг существенно уменьшает различия в свойствах полуфабрикатов вдоль и поперек волокна.

Для деформированных полуфабрикатов после технологической обработки (прокатки), создающей остаточные напряжения, проводят отжиг для снятия этих напряжений во избежание коробления.

Магниевые сплавы подвергают также закалке и старению. Особенность этих видов термической обработки обусловлена небольшой скоростью диффузионных процессов. Нагрев под закалку способствует частичному или полному растворению избыточных фаз литейного происхождения, а также тех, которые образуются при горячей деформации. Последующее охлаждение полуфабриката при закалке формирует пересыщенный твердый раствор, который затем распадается при старении. Пересыщенные растворы на основе магния, за исключением сплавов магния РЗМ, фиксируются при сравнительно небольших скоростях охлаждения. Поэтому магниевые сплавы обычно закаливают на воздухе, иногда — в кипящей воде. Естественного старения в магниевых сплавах не происходит, т. е. выдержка закаленных сплавов при комнатной температуре не вызывает практически никаких изменений структуры и свойств (исключение составляют сплавы на основе системы Mg–Li). После закалки магниевые сплавы подвергают искусственному старению, которое по продолжительности процесса значительно дольше, чем у алюминиевых сплавов.

Следует отметить, что магниевые сплавы не часто подвергают старению. Связано это с тем, что в состаренном состоянии для многих сплавов характерна пониженная пластичность и слабое упрочнение в результате прерывистого распада раствора, идущего по границам зерен.

Термически упрочняемые деформируемые магниевые сплавы после горячей обработки давлением подвергают закалке без старения, часто с охлаждением на воздухе в струе теплого воздуха, или закалке с последующим старением. Виды термической обработки и их обозначение представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Обозначение видов термической обработки для магниевых сплавов

Вид термообработки	Обозначение (ГОСТ 2856–79)
Искусственное старение после литья	T1
Отжиг	T2
Закалка на воздухе	T4
Закалка на воздухе и старение	T6
Закалка в воду и старение	T61

2.3. Закономерности структурных изменений при деформации магниевых сплавов

Структура после холодной деформации. При комнатной и более низких температурах пластичность магния и его сплавов, за исключением сплавов Mg и Li, мала. Поэтому их обработка давлением проводится при повышенных температурах. К холодной деформации могут быть отнесены только правка листов на многовалковых правильных машинах, правка растяжением прессованных изделий и прокатка тонких (толщиной < 3 мм) листов.

При растяжении магниевых сплавов заметных изменений в микроструктуре не происходит. Можно отметить только появление небольшого количества двойников, распространяющихся от границ внутрь зерна. В таких образцах по мере нарастания деформации наблюдается увеличение плотности дислокаций с последующим образованием дислокационных петель.

Для холоднокатаных листов наиболее характерно образование полосчатой структуры. При холодной и теплой прокатке с обжатыми 1–3 % за проход узкие и короткие полосы (полосы сжатия) расположены равномерно по сечению листа, наклонены под углами $40\text{--}50^\circ$ к направлению прокатки и параллельны поперечному направлению, т. е. в направлении действия максимальных касательных напряжений. Эти полосы сжатия представляют собой полосы интенсивного двойникования и сдвига. Строение полос и их ширина различны в разных сплавах. Так, в сплаве Mg–Li они представляют собой отдельные двойники, переходящие из зерна в зерно; в сплаве МА 2–1 полоса захватывает несколько двойникованных зерен; в сплавах МА8 и МФ15 полосы узкие, и отдельные двойники можно наблюдать только при исследованиях в электронном микроскопе.

Полосы деформации являются концентраторами напряжений. Излом таких образцов происходит всегда вдоль полос деформации. В поперечных образцах полосы параллельны направлению испытания и не сказываются на механических свойствах. Охрупчивающее действие полос деформации проявляется при ковке и штамповке при пониженных температурах, когда пытаются получить повышенные прочностные свойства нагартовкой. Увеличить пластичность можно, подняв температуру деформации до температуры начала рекристаллизации.

Структура после горячей деформации. Обработка давлением промышленных деформируемых магниевых сплавов проводится обычно при температурах 350–450 °С, превышающих температуру начала рекристаллизации. Поэтому их структура после горячей деформации полностью или частично рекристаллизована.

Прессованные полуфабрикаты из сплавов, не содержащих циркония, имеют полностью рекристаллизованную структуру. Она характеризуется равноосным зерном размером 10–30 мкм. В сплавах с цирконием почти всегда наблюдается ярко выраженная строчечность вдоль направления прессования: кристаллизованные зерна имеют специфическую прямоугольную форму. Такая форма зерна определяется тем, что рост зерен в поперечном направлении тормозится гидридами циркония, образующимися при гомогенизации или непосредственно в процессе деформации при взаимодействии растворенного циркония с водородом. Гидриды несклонны к коагуляции, поэтому тормозящее действие их сохраняется до высоких температур. Структура плит и листов толщиной > 3 мм после горячей или холодной прокатки характеризуется локализацией деформации в полосах. Различие только в том, что при горячей деформации частично или полностью происходит рекристаллизация и наблюдается большая разнотекучность. Области мелкозернистой структуры расположены аналогично полосам деформации в холоднокатаных листах (под углом 40–50° к направлению прокатки) и чередуются с крупнозернистыми областями. При этом в плитах, несмотря на высокую температуру обработки (380–480 °С), могут оставаться участки нерекристаллизованной структуры.

Аналогичная структура может быть получена при отжиге листов после теплой прокатки. Различие в структуре горяче- и холоднокатаных листов проявляется в том, что в первом случае полосы более редкие и шире, чем при холодной прокатке. Форма и расположение полос в сильной степени зависят от режимов прокатки, главным образом от величины обжатия за проход: чем больше величина обжатия, тем реже полосы деформации. Большая степень обжатия за проход на толстых (> 3 мм) листах приводит к тому, что полосы здесь расположены реже. Кроме того, если при холодной прокатке четко выражены две системы полос деформации (наклоненные на $\pm 40\text{--}50^\circ$ к направлению прокатки), то при горячей прокатке часто сильно выражена только одна система.

Влияние горячей деформации на температурный интервал рекристаллизации. Нерекристаллизованная структура в полуфабрикатах магниевых сплавов дает возможность повысить прочностные свойства на 20–30 %. Для получения такой структуры деформацию необходимо проводить ниже температуры начала рекристаллизации ($T_{\text{н}}^{\text{н}}$).

Необходимо выделить общие закономерности влияния различных факторов на $T_{\text{н}}^{\text{н}}$ в случае деформации при повышенных температурах:

1. Степень деформации влияет на $T_{\text{н}}^{\text{н}}$ только в области малых деформаций (10–15 %); чем выше степень деформации, тем ниже $T_{\text{н}}^{\text{н}}$.

2. Температура деформации начинает заметно повышать $T_{\text{н}}^{\text{н}}$ с температур 200–250 °С.

3. Повышение скорости деформации снижает $T_{\text{н}}^{\text{н}}$.

Деформация при повышенных температурах способствует расширению интервала рекристаллизации магниевых сплавов, особенно содержащих цирконий. Это происходит из-за повышения температуры конца рекристаллизации ($T_{\text{п}}^{\text{к}}$); T определяется началом рекристаллизации в полосах деформации, т. е. в местах максимальной деформации, а $T_{\text{н}}^{\text{н}}$ — рекристаллизацией в объеме между полосами, где степень деформации намного ниже.

В случае деформации при пониженных температурах, когда структура полностью нерекристаллизована, отжигом удастся получить полигонизованную структуру в полосах деформации. Однако эта структура очень нестабильна, и при увеличении времени выдержки в полосе начинается рекристаллизация, в то время как в объеме между полосами структура остается деформированной.

2.4. Литейные магниевые сплавы

Литейные магниевые сплавы предназначены для получения деталей методом фасонного литья.

Российские литейные магниевые сплавы маркируют буквами «МЛ». Литейные магниевые сплавы (ГОСТ 2856–79) подразделяют на следующие основные группы:

- высокопрочные сплавы;
- жаропрочные сплавы, легированные РЗМ.

В целом структура всех литейных магниевых сплавов в литом состоянии в результате неравновесной кристаллизации имеет две структурные составляющие: первичные кристаллы Mg и неравновесную эвтектику, которая в результате вырождения представлена выделениями отдельных фаз по границам дендритных ячеек магниевого твердого раствора.

При нагреве под закалку неравновесные фазы кристаллизованного происхождения переходят в твердый раствор, и после закалки структура сплавов состоит из пересыщенного раствора легирующих элементов в магнии. В отдельных случаях структура этого сплава может состоять из зерен (Mg)-раствора на базе магния и остатков частиц фаз, не растворившихся при нагреве под закалку.

После закалки в воде границы зерен (Mg)-раствора, как правило, металлографически очень трудно выявить. При этом после закалки на воздухе они выявляются травлением гораздо легче из-за того, что около них при медленном охлаждении частично успевает пройти распад раствора с выделением дисперсных фаз.

Старение сплавов после закалки проходит также с выделением дисперсных интерметаллидов, и распад пересыщенного раствора при этом начинается по границам зерен.

Как литейные материалы, магниевые сплавы хуже алюминиевых, так как их технологичность при литье значительно ниже, в первую очередь из-за сильной окисляемости.

2.4.1. Высокопрочные литейные магниевые сплавы

К высокопрочным литейным магниевым сплавам относят сплавы, предназначенные для длительной эксплуатации при температурах до 150–200 °С.

При выборе легирующих элементов в целях создания высокопрочных литейных магниевых сплавов необходимо обратить внимание на следующие условия.

1. Основной легирующий элемент должен достаточно хорошо растворяться в магнии, а величина растворимости — уменьшаться с понижением температуры, что допускает применение термической обработки — закалки и старения.

2. Наиболее важный фактор — размеренный, связанный с разным атомным радиусом магния и добавки. К числу хороших упрочнителей относятся алюминий, цинк, цирконий, PM3.

3. Количество основного легирующего элемента должно быть близко к пределу растворимости.

4. Структура должна быть мелкозернистой, что достигается модифицированием сплавов (например, цирконием) или путем перегрева расплава перед разливкой.

5. Легирующие элементы должны после старения образовывать ультрадисперсные частицы стабильных фаз сложного состава, вызывающие появление микрогетерогенности внутри зерен твердого раствора.

Сплавы систем Mg–Al–Zn. Литейные магниевые сплавы этой системы имеют широкий интервал кристаллизации (180–250 °С), поэтому их литейные свойства невысоки. По этой же причине объемная усадка в отливках из магниевых сплавов проявляется в основном в виде усадочной пористости, что приводит к снижению механических свойств и нарушению герметичности отливок. Широкий интервал кристаллизации служит также причиной образования горячих трещин. Состав основных литейных магниевых сплавов приведен в табл. 2.3

Таблица 2.3

Состав основных литейных магниевых сплавов (ГОСТ 2856–79)

Система	Марка	Среднее содержание легирующих элементов (Mg — остальное), %						
		Al	Mn	Zn	Zr	Cd	РЗМ	Прочие элементы
высокопрочные литейные магниевые сплавы								
Mg—Al—Zn	МЛ5	8,5	0,35	0,5	—	—	—	—
	МЛ6	9,5	0,35	0,8	—	—	—	—
	МЛ4	6,0	0,35	2,5	—	—	—	—
	МЛ12	—	—	4,5	0,8	—	—	—
Mg—Zn—Zr	МЛ8	—	—	6	0,9	0,5	—	—
	МЛ15	—	—	4,5	0,8	—	1 La	—
жаропрочные литейные магниевые сплавы								
Mg—Nd	МЛ9	—	—		0,7	—	2,2 Nd	0,5 In
	МЛ10	—	—	0,4	0,5	—	2,4 Nd	—

Сплав МЛ5 — самый широко используемый литейный магниевый сплав системы Mg–Al–Zn. Согласно фазовой диаграмме (см. рис. 2.3) в результате неравновесной кристаллизации структура сплава будет состоять из двух структурных составляющих: первичных кристаллов Mg

и неравновесной двойной эвтектики $\text{Mg} + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, которая в результате вырождения представлена выделениями фазы $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (точнее, $(\text{Mg}, \text{Zn})_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$). Этот интерметаллид хорошо выделяется на светлом фоне магниевого твердого раствора в виде четко очерченных светлых включений по границам дендритных ячеек (рис. 2.10).

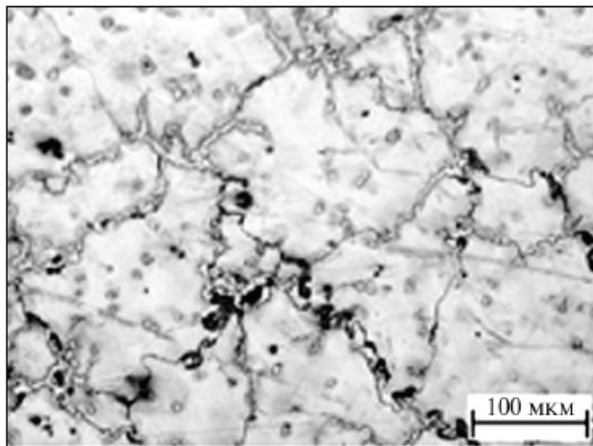


Рис. 2.10. Структура сплава МЛ5 в литом состоянии

Марганец в сплаве МЛ5 частично входит в твердый раствор на базе магния, а частично — в состав алюминидов типа (AlMn) и (AlMn) . В алюминидах марганца растворена вся примесь железа. Таким образом, как уже отмечалось выше, марганец предотвращает образование самостоятельных железосодержащих фаз, резко снижающих стойкость против коррозии магниевых сплавов.

При медленной кристаллизации в песчаной форме алюминиды марганца довольно крупные, извилистые и вытянуты по границам зерен. При быстрой кристаллизации в кокиле (металлической форме) они более мелкие и округлые. Вокруг включений интерметаллида эвтектического происхождения часто встречаются темные участки твердого (Mg) -раствора, в которых при замедленном охлаждении в литейной форме, особенно в песчаной, успел произойти распад пересыщенного раствора с выделением $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$.

Сплав МЛ5 используют в состоянии после закалки с 420°C и реже после закалки и старения при 175°C (16 ч) или при 200°C (8 ч). Благодаря высокой устойчивости переохлажденного раствора сплав МЛ5 можно закалывать с охлаждением на воздухе. Старение сплава МЛ5

после закалки проходит также с выделением дисперсного интерметаллида $Mg_{17}Al_{12}$.

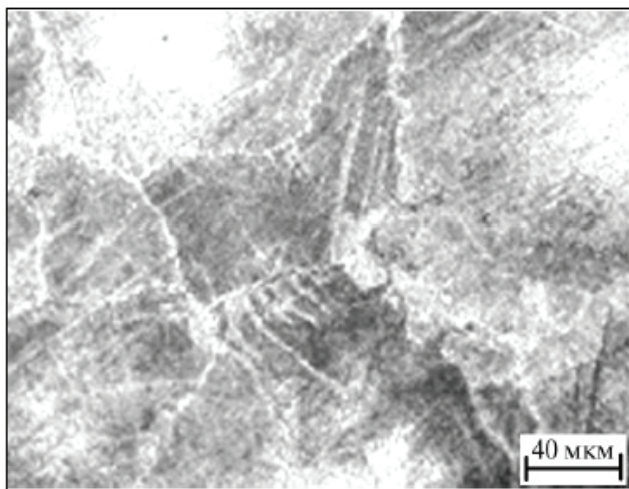


Рис. 2.11. Структура сплава МЛ5 после закалки с 420 °С и старения при 180 °С в течение 20 ч

Прерывистый распад пересыщенного (Mg)-раствора начинается по границам зерен (рис. 2.11). При больших увеличениях видно, что выделения фазы $Mg_{17}Al_{12}$ имеют пластичную форму. С увеличением продолжительности старения распад охватывает все большую площадь шлифа.

Сплав МЛ4 — литейные свойства удовлетворительны, но он склонен к пористости и образованию темных оксидных включений (черноты). Из-за значительной усадки и малой жидкотекучести сплав МЛ4 рекомендуется для литья в песчаные формы.

Сплав МЛ6 — наиболее легированный, имеет наилучшие литейные свойства, обладает более высокими упругими свойствами.

Механические свойства перечисленных сплавов представлены в табл. 2.4.

Отличительной особенностью и несомненным недостатком литейных сплавов системы Mg–Al–Zn является склонность к образованию микрорыхлот, т. е. скоплению пор по границам зерен и дендритных ячеек Mg. Принято считать, что микрорыхлоты имеют в основном усадочное происхождение, но это явление может усиливаться в случае выделения водорода во время кристаллизации.

Таблица 2.4

Механические свойства отливок сплавов на базе Mg–Al–Zn, полученных различными способами литья, после закалки и старения

Марка сплава	Способ литья	Режим термообработки	Механические свойства		
			σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
МЛ4	З, О	Т4	220	—	5
		Т6	230	—	2
МЛ5	З, О, К	Т4	230	85	5
		Т6	230	—	2
МЛ6	З, О, К	Т4	220	110	4
		Т6	220	140	1

*З — литье в землю, О — в оболочковые формы, К — в кокиль.

Сплавы систем Mg–Zn–Zr. Сплавы данной системы по сравнению со сплавами системы Mg–Al–Zn обладают следующими преимуществами:

- 1) более высокие прочностные характеристики;
- 2) малая чувствительность механических свойств отливок к толщине сечения;
- 3) более высокое отношение предела текучести к временному сопротивлению разрыву;
- 4) меньшая чувствительность механических свойств к влиянию микрорыхлоты.

Кроме цинка и циркония, сплавы настоящей системы содержат РЗМ и кадмий, а также серебро (см. табл. 2.3). Серебро, входя в твердый раствор на основе магния, повышает прочность и пластичность сплавов.

Сплав МЛ12 обладает удовлетворительными литейными свойствами, позволяющими применять его для литья крупных сложных отливок в песчаные формы и кокиль. У него высокие прочностные свойства как в литом ($\sigma_B = 220$ МПа, $\sigma_{0,2} = 120$ МПа), так и в состаренном состоянии ($\sigma_B = 250$ МПа, $\sigma_{0,2} = 150$ МПа). Благодаря легированию цирконием сплав отличается повышенной жаропрочностью, его применяют для получения отливок прочных и герметичных деталей, работающих в условиях динамических нагрузок.

К недостаткам сплава МЛ12 можно отнести плохую свариваемость и склонность к образованию трещин кристаллизационного происхождения.

Сплав МЛ8 относится к системе Mg–Zn–Zr–Cd. Высокое содержание цинка и дополнительное легирование кадмием позволяет значи-

тельно повысить прочность ($\sigma_B = 290$ МПа) и улучшить технологические свойства сплава. Введение кадмия, растворяющегося в магниевом твердом растворе, не изменяет фазового состава сплава.

Сплав МЛ8 подвергают термообработке по режиму Т6 (закалка с 490°C , охлаждение сжатым воздухом и старение при 165°C , 24 ч) или по режиму Т61 (закалка с 490°C , охлаждение в горячей воде 90°C , старение при 165°C , 24 ч).

При нагреве под закалку избыточные фазы переходят в Mg, и после закалки сплав МЛ8 содержит одну фазу — пересыщенный твердый раствор всех легирующих элементов в магнии. Максимальные свойства у сплава достигаются в результате старения после закалки в воде.

Сплав МЛ8 в состоянии Т61 обладает высокими механическими свойствами, особенно пределом текучести ($\sigma_{0,2} = 205$ МПа). Он превосходит сплав МЛ5 по временному сопротивлению на 25 % и по пределу текучести в 2 раза.

Высокие механические свойства сплава МЛ8 позволяют получать из него отливки ответственного назначения: кронштейны, фермы, детали приборов и аппаратов, требующих высокой усталостной прочности. Рабочие температуры — до 150°C , при кратковременной эксплуатации — до 200°C . Предел ползучести сплава МЛ8 составляет $\sigma_{0,2/100}^{100} = 45$ МПа, предел усталости $\sigma_{-1} = 75$ МПа.

Сплав МЛ15 содержит 1 % La, который способствует повышению литейных свойств за счет увеличения количества эвтектики, повышает жаропрочность, улучшает свариваемость, уменьшает склонность к образованию микрорыхлот и горячих трещин.

Сплав МЛ15 обладает хорошими литейными свойствами. Он пригоден для получения сложных крупногабаритных и каркасных отливок, детали из которых могут работать под высоким внутренним давлением. Отличается повышенной герметичностью и хорошей свариваемостью. Обладает наиболее высокой жаропрочностью среди всех высокопрочных сплавов. Рабочие температуры — до 200°C (кратковременно до $300\text{--}350^\circ\text{C}$).

2.4.2. Жаропрочные литейные магниевые сплавы

Легирование магния РЗМ и цирконием позволило повысить рабочие температуры на $150\text{--}200^\circ\text{C}$ по сравнению с высокопрочными литейными магниевыми сплавами. Жаропрочные литейные магни-

евые сплавы пригодны для длительной эксплуатации при температурах 250–350 °С и кратковременной — до 400 °С. Влияние данных легирующих элементов на фазовый состав, содержащих РЗМ, обеспечивает:

- 1) создание сложнолегированного термически стабильного твердого раствора; именно введение трехвалентных РЗМ и иттрия приводит к повышению сил межатомной связи в Mg;
- 2) создание гетерогенной дисперсной структуры в процессе старения за счет выделения фазы Mg₂Nd;
- 3) повышение термической стабильности и температуры коагуляции упрочняющих фаз;
- 4) укрепление границ зерен, что достигается образованием тонкого каркаса частиц фаз, блокирующих границы зерен.

Все жаропрочные магниевые сплавы разработаны на основе систем с ограниченной и переменной растворимостью элементов в твердом состоянии в зависимости от температуры. Поэтому литые детали из рассматриваемых сплавов обрабатывают в термически твердом состоянии, так как они значительно упрочняются с помощью закалки и старения.

В сплав МЛ10 вместе с Zr и Nb введена добавка Zn (до 0,7 %) для повышения эффективности термической обработки. В результате существенно увеличиваются предел текучести и сопротивление ползучести сплава.

Сплав МЛ10 применяют в состоянии Т6 (закалка с 540 °С на воздухе и старение при 200 °С, 12–18 ч). Сплав обладает хорошими литейными свойствами, высокой механической стабильностью, а также хорошей коррозионной стойкостью. Из него получают отливки нагруженных деталей двигателей самолетов, различных корпусных деталей. Рабочие температуры до 250 °С, при кратковременной эксплуатации — до 350 °С.

Сплав МЛ9 дополнительно легирован 0,5 % In (см. табл. 2.3), который самостоятельной фазы не образует и находится в твердом растворе на основе магния, способствуя его дополнительной стабилизации при длительных выдержках до 300 °С.

Сплав МЛ9, так же как и сплав МЛ10, обладает хорошими литейными и механическими свойствами. Он имеет наибольшую жаропрочность среди сплавов этой группы и пригоден для длительной эксплуатации при температурах до 300 °С.

2.5. Деформируемые магниевые сплавы

Деформируемые магниевые сплавы предназначены для производства полуфабрикатов различными методами обработки давлением. Российские деформируемые магниевые сплавы маркируют буквами «МА».

Так как основными легирующими элементами в деформируемых магниевых сплавах являются Al, Zn, Zr, Mn, Li, и РЗМ, то в данном случае сплавы рассмотрены как литейные — по группам, в зависимости от той системы, к которой они относятся по своему химическому составу.

В целом структура слитков всех деформируемых магниевых сплавов аналогична структуре литейных сплавов, т. е. она состоит из первичных кристаллов Mg и неравновесной эвтектики. При нагреве под закалку и при старении происходят те же структурные изменения, что и в литейных сплавах.

Деформируемые магниевые сплавы (ГОСТ 14957–76) подразделяют на следующие основные группы:

- высокопрочные сплавы;
- жаропрочные сплавы, легированные РЗМ;
- ультралегкие сплавы, легированные литием.

Состав основных деформируемых сплавов приведен в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Состав основных деформируемых магниевых сплавов (ГОСТ 14957–76)

Система	Марка	Среднее содержание легирующих элементов (Mg — остальное), %						
		Al	Mn	Zn	Zr	Cd	РЗМ	Прочие элементы
высокопрочные деформируемые магниевые сплавы								
Mg—Al—Zn	MA2-1	4,5	0,5	1,2	—	—	—	—
	MA2	3,5	0,3	0,5	—	—	—	—
	MA3	6,3	0,3	1	—	—	—	—
	MA5	8,5	0,3	0,5	—	—	—	—
	MA14	—	—	5,5	0,6	—	—	—
Mg—Zn—Zr	MA15	—	—	3	0,7	1,6	0,9 La	—
	MA19	—	—	6,3	—	0,6	1,7 Nd	—
	MA20	—	—	0,8	0,1	—	0,2 Ce	—
Mg—Mn	MA8	—	1,8	—	—	—	0,3 Ce	—

Окончание табл. 2.5

Система	Марка	Среднее содержание легирующих элементов (Mg — остальное), %						
		Al	Mn	Zn	Zr	Cd	РЗМ	Прочие элементы
жаропрочные деформируемые магниевые сплавы								
Mg—Nd	MA11	—	—	—	—	—	3 Nd	—
	MA12	—	—	—	0,5	—	3 Nd	—
ультралегкие деформируемые магниевые сплавы								
Mg—Li	MA21	5	0,3	1,4	—	4	—	8,5 Li
	MA18	0,7	0,3	2,3	—	—	0,3 Ce	11 Li

2.5.1. Высокопрочные деформируемые магниевые сплавы

Сплавы систем Mg–Al–Zn. Алюминий и цинк обладают высокой растворимостью в магнии, которая сохраняется в тройной системе Mg–Al–Zn. Растворяясь в магнии, алюминий и цинк обеспечивают достаточно большой эффект растворного упрочнения.

Промышленные сплавы системы Mg–Al–Zn обычно содержат 4–8 % Al; 0,2–1,5 % Zn; 0,15–0,5 % Mn. Чрезмерно большие концентрации алюминия приводят к пониженной пластичности сплавов в горячем и холодном состояниях. Цинк повышает не только прочность, но и относительное удлинение сплавов магния с алюминием. Однако при содержании > 1,5 % Zn ухудшает обрабатываемость давлением сплавов системы Mg–Al–Zn.

Сплавы системы Mg–Al–Zn склонны к коррозии под напряжением. Коррозионная стойкость сплавов тем ниже, чем больше содержание алюминия. Цинк не влияет на коррозионную стойкость магниевых сплавов, а марганец ее повышает.

К наиболее распространенным сплавам системы Mg–Al–Zn–Mn относятся MA2–1 и MA2–1 пч. Менее распространенные сплавы данной системы — MA2, MA3 и MA 5.

Сплавы MA2, MA2–1, MA2–1 пч и MA3 не подвергают закалке и старению. После горячей обработки давлением в состоянии поставки структура полуфабрикатов из этих сплавов состоит из рекристаллизованных зерен (Mg)-раствора и остатков нерастворившихся при температуре горячей деформации частиц избыточных фаз (см. рис. 2.12).

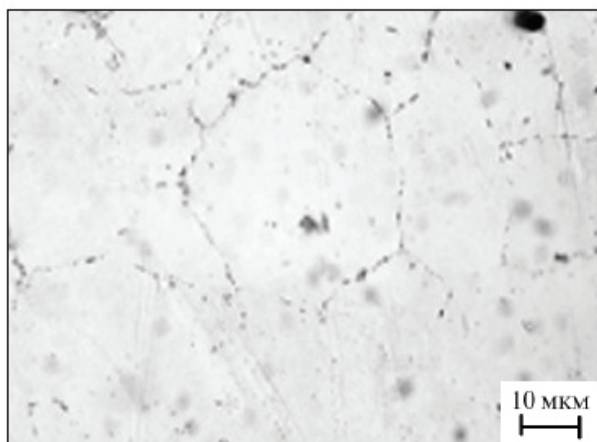


Рис. 2.12. Структура горячекатаной плиты сплава МА2–1 (прокатка слитка за 8–10 проходов)

Более высокопрочный сплав МА5 обычно подвергают закалке, а в отдельных случаях закалке и последующему старению.

В промышленных условиях сплав МА2 деформируют при температурах 275–400 °С. Из него изготавливают прессованные полуфабрикаты, поковки и штамповки. Сплав сваривается аргонодуговой и контактной сваркой, рекомендуется для длительной работы при 150 °С и кратковременной — при 200 °С.

Сплавы МА2–1 и МА201 пч деформируют вгорячую. Из них получают все виды полуфабрикатов. Сплавы свариваются аргонодуговой сваркой.

Сплавы МА3 и МА5 деформируют вгорячую. Из них получают все виды полуфабрикатов. Свариваемость сплавов понижена, они склонны к образованию трещин при сварке.

Сплавы систем Mg–Zn–Zr. Деформируемые сплавы МА14, МА15, МА18, МА20 принадлежат к системе Mg–Zn–Zr (см. табл. 2.5).

Сплавы этой группы дополнительно легируют кадмием и РЗМ. Кадмий, неограниченно растворяющийся в магнии, повышает технологическую пластичность сплавов, их прочностные и пластические свойства. Редкоземельные элементы, образуя интерметаллиды, улучшают механические свойства сплавов, особенно при повышенных температурах.

Большинство магниевых сплавов применяют в отожженном или горячедеформированном состоянии.

Сплав МА14 отличается самым высоким пределом текучести — 300 МПа. Его подвергают искусственному старению после горячей обработки давлением, что позволяет повысить временное сопротивление разрыву на 20–40 МПа, а предел текучести 40–50 МПа; относительное удлинение при этом падает в 1,5–2 раза. Закалка прессованных и штампованных полуфабрикатов из сплава МА14 с нерекристаллизованной структурой не дает положительных результатов, так как эффект разупрочнения при рекристаллизации в результате нагрева под закалку не компенсируется в достаточной степени упрочнением при последующем искусственном старении.

Из сплава МА14 изготавливают прессованные и кованые полуфабрикаты. Детали из этого сплава могут работать длительно при температурах до 120 °С, кратковременно — до 200 °С.

Недостатком сплава является его неудовлетворительная свариваемость и склонность к образованию трещин в процессе горячей деформации.

Сплав МА20 относится к сплавам средней прочности, кроме цинка и циркония он содержит церий. Из-за высокой пластичности хорошо прокатывается методом рулонной прокатки. Из него получают любые полуфабрикаты, в том числе штамповкой — детали сложной формы. Сплав хорошо сваривается, обладает хорошей коррозионной стойкостью

Сплав МА15 содержит кадмий, а также лантан, который повышает прочностные свойства и свариваемость. Из него получают все виды полуфабрикатов.

Сплав МА19 — самый прочный сплав. Дополнительно содержит кадмий и неодим. Из него делают прессованные полуфабрикаты, поковки и штамповки. Сплав отличается плохой свариваемостью при аргонодуговой сварке и хорошей — при контактной роликовой и точечной сварке.

Сплавы системы Mg–Mn. **Сплав МА8** относится к деформируемым сплавам системы Mg–Mn, которые термической обработке не подвергаются. Он предназначен для изготовления листовых деталей внутренней обшивки самолетов, плит и штамповок сложной конфигурации, профилей и труб для деталей топливной арматуры.

Сплав обладает высокими технологическими свойствами, хорошо прокатывается, прессуется и штампуется, имеет высокие значения предела прочности и длительной прочности.

2.5.2. Жаропрочные деформируемые магниевые сплавы, легированные РЗМ

Чаще всего основным легирующим элементом в этих сплавах является неодим. Для легирования сплавов применяют также иттрий, цинк, индий и другие металлы.

Сплав МА11 (3 % Nd) дополнительно легирован марганцем и никелем и при этом не содержит циркония. Из-за присутствия никеля коррозионная стойкость сплава МА11 низкая, и поэтому он не нашел широкого применения.

В сплаве МА12 (3 % Nd и 0,5 % Zr) неодим образует фазу Mg_9Nd , которая расположена в виде сетки по границам зерен. Эта сетка их тугоплавкого соединения образует жесткий каркас, затрудняющий прохождение пластической деформации в сплаве при повышенных температурах. Именно благодаря этому обеспечивается высокая жаропрочность в литом состоянии.

При обработке давлением сетка частиц соединения Mg_9Nd дробится, и включения этой фазы выстраиваются вдоль направления деформации, в результате чего образуется анизотропная строчечная структура.

Сплав МА12 относится к термически упрочняемым сплавам. Его подвергают закалке с последующим старением по режиму Т6 (закалка с 530 °С, охлаждение в горячей воде и старение при 200 °С в течение 16 ч).

После термообработки строчечная структура полностью исчезает или остается слабо выраженной. В процессе старения происходит выделение дисперсных частиц тугоплавкой фазы Mg_9Nd . Благодаря этому затрудняется пластическая деформация сплава как при комнатной, так и при повышенных температурах, растут механические свойства, в том числе и пределы длительной прочности и ползучести.

Из сплава МА12 изготавливают листы, прессованные полуфабрикаты, поковки и штамповки для сварных конструкций, долгое время работающих при температурах до 200 °С.

2.5.3 Ультралегкие деформируемые магниевые сплавы на базе системы Mg–Li

Магниево-литиевые сплавы являются одними из самых легких конструкционных металлических материалов. В зависимости от содержания лития и структуры эти сплавы подразделяют на три группы.

1. Сплавы с концентрацией Li до 5,7 % на основе твердого α -раствора лития в магнии с ГП решеткой. Сплавы имеют прочностные свойства на уровне стандартных деформируемых сплавов (плотность на 5–10 % ниже).

2. Сплавы с концентрацией Li 5,7–10,3 %, имеющие двухфазную ($\alpha+\beta$)-структуру. С ростом концентрации лития возрастает пластичность, но падает прочность.

3. Сплавы с концентрацией Li $> 10,3$ % на основе твердого β -раствора магния в литии с ОЦК решеткой являются самыми легкими конструкционными сплавами.

К сплавам настоящей системы могут быть отнесены сплавы ИВМ1 (α -сплав), МА21 ($(\alpha+\beta)$ -сплав) и МА18 (β -сплав).

Наиболее легкими и перспективными считаются сплавы МА21 и МА18.

Сплав МА21 в литом состоянии содержит чередующиеся один относительно другого светлые области твердого α -раствора лития и темные — твердого β -раствора магния в литии (рис. 2.13).

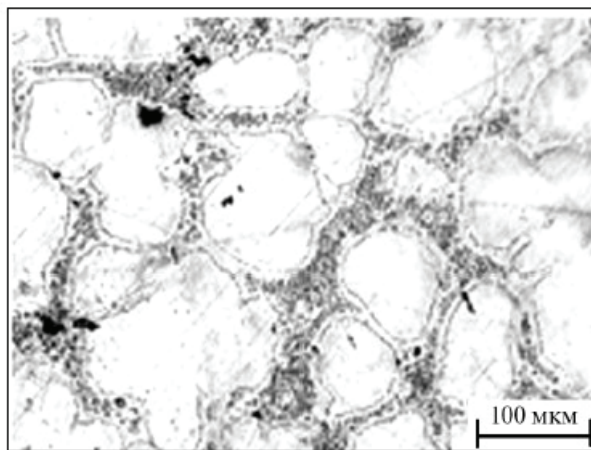


Рис. 2.13. Структура сплава МА21 в литом состоянии (травитель 0,5 % HNO_3 в спирте)

Сплав МА21 подвергают холодной и горячей деформации. После обработки давлением структура сплава МА21 состоит из вытянутых зерен твердых α - и β -растворов и дисперсных выделений избыточных фаз (см. рис. 2.14).

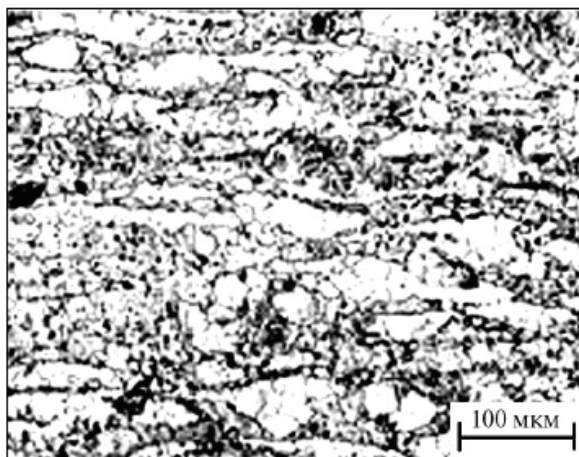


Рис. 2.14. Структура сплава МА21 в горячедеформированном состоянии

Сплав МА21 подвергают отжигу при температурах 150–170 °С в течение 6–16 ч. Сплав МА21 отличается высокими прочностными характеристиками ($\sigma_b = 200\text{--}280$ МПа) и высокой коррозионной стойкостью. Он предназначен для средненагруженных конструкций, работающих при температурах до 100 °С.

Сплав МА18, так же как и сплав МА21, подвергают горячей и холодной деформации. Температура горячей деформации сплава МА18 (150–300 °С) значительно ниже, чем у других деформируемых магниевых сплавов. Сплав МА18 применяют после отжига при температуре 150 °С в течение 16 ч без предварительной закалки. Сплав МА18 является сверхлегким конструкционным сплавом, обладающим высокой пластичностью, технологичностью при обработке давлением, достаточной прочностью ($\sigma_b = 150\text{--}220$ МПа), коррозионной стойкостью. Он может применяться для малонагруженных конструкций, работающих при нормальных и криогенных температурах.

Глава 3.

Титан и его сплавы

Титан — переходный металл IV группы Периодической системы, атомный номер 22, температура плавления — 1670 °С, плотность — 4,505 г/см³. При температурах до 882,5 °С устойчива низкотемпературная α -модификация титана с ГП решеткой ($\alpha = 0,29503$ нм, $c = 0,46831$ нм, $c/\alpha = 1,5873$), при более высоких температурах, вплоть до плавления, существует высокотемпературная β -модификация с ОЦК решеткой ($\alpha = 0,3282$ нм). Титан имеет очень низкую теплопроводность — в 4 раза меньшую, чем у железа. Модули упругости титана невелики и анизотропны; в направлении оси модуль Юнга равен 146 ГПа, а в перпендикулярном направлении — 106 ГПа.

Чистейший иодидный титан (99,9–99,9% Ti) обладает высокой пластичностью при сравнительно низкой прочности ($\sigma_b = 220$ –260 МПа; $\sigma_{0,2} = 100$ –125 МПа; $\delta = 50$ –270 %), что объясняют отношением периодов кристаллической решетки $c/a = 1,587$, которое меньше, чем у идеальной ГП решетки, поэтому скольжение идет в небазисных плоскостях. В β -Ti механизм скольжения такой же, как и в других металлах с ОЦК решеткой.

Титан благодаря защитной пленке из рутила (TiO₂) обладает при комнатной температуре очень высокой коррозионной стойкостью в воздушной атмосфере, морской воде и во многих агрессивных средах.

При повышенных температурах титан активно взаимодействует с кислородом, азотом, водородом, оксидом и диоксидом углерода, водяным паром, аммиаком. При нагреве на воздухе в основном происходит окисление. По этой причине плавка и заливка титановых сплавов ведется в вакуумных печах. В расплавленном состоянии титан реагирует со всеми известными формовочными и огнеупорными материалами, поэтому его плавят в гарнисаже — своеобразной скорлупе из того же металла, помещенной в охлаждаемый графитовый тигель. Водород из металла можно удалить вакуумным отжигом.

Титановый сплав имеет достаточно высокие литейные свойства вследствие малого интервала кристаллизации и высокую жидкотекучесть, что обеспечивает получение плотных отливок. Для изготовления тонкостенных деталей из титановых сплавов применяют центробежное литье, при котором заполнение формы расплавом и его кристаллизация происходят под воздействием центробежных сил.

Сочетание высокой удельной прочности (выше, чем у большинства сталей) и коррозионной стойкости определяет главную область применения титановых сплавов: аэрокосмическая техника. Титановые сплавы применяют в авиации и ракетостроении для деталей, работающих до температур — 500 °С, когда алюминиевые и магниевые сплавы использовать нельзя. Другие важные области применения титана и его сплавов — химическое машиностроение и судостроение.

3.1. Общие структуры и свойства титана и его сплавов

3.1.1. Влияние примесей и легирующих элементов на структуру и свойства титановых сплавов

Технически чистый титан получают магниетермическим способом в виде титановой губки — пористого вещества серого цвета. В обозначении марки титановой губки (ГОСТ 17746—96) после букв «ТГ» следует число твердости по Бринеллю, измеренное на выплавленных из губки эталонных образцах: ТГ90, ТГ100, ТГ110, ТГ120, ТГ130, ТГ150. Чем выше твердость, тем больше примесей содержит титановая губка (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Химический состав губчатого титана (ГОСТ 17746—96)

Марка	Максимальная твердость НВ (10/1500/30)	Примеси, % не более					
		Fe	Si	C	Cl	N	O
ТГ90	90	0,06	0,01	0,02	0,08	0,02	0,04
ТГ100	100	0,07	0,02	0,03	0,08	0,02	0,04
ТГ110	110	0,09	0,03	0,03	0,08	0,02	0,05
ТГ120	120	0,11	0,03	0,04	0,08	0,03	0,06
ТГ130	130	0,13	0,04	0,04	0,10	0,03	0,08
ТГ150	150	0,20	0,04	0,05	0,12	0,04	0,10

Кислород и азот — примеси внедрения — сильно снижают пластичность титана, но повышают прочностные характеристики, что объясняет взаимодействие растворенных атомов этих элементов с дислокациями. Азот оказывает более сильное упрочняющее действие по сравнению с кислородом, потому что энергия взаимодействия атомов азота с дислокациями в титане больше, чем атомов кислорода.

На прочностные свойства титана примесь внедрения — *углерод* — оказывает меньшее влияние, чем кислород и азот. В то же время, если концентрация углерода превышает предел растворимости (0,5 %), то углерод значительно снижает пластичность титана из-за выделения карбидов.

Водород относится к числу наиболее вредных примесей внедрения в титане и его сплавах, так как вызывает водородную хрупкость, которая заключается в резком снижении механических свойств. Водород сравнительно мало влияет на механические свойства металлов при статических испытаниях на растяжение со стандартными скоростями деформации. О склонности титана и его сплавов к водородной хрупкости обычно судят по результатам испытаний на ударную вязкость и замедленное разрушение.

Водород расширяет область существования β -фазы и сужает область α -фазы (см. рис. 3.1). При температуре 300 °С происходит эвтектоидный распад β -фазы на α -фазу и гидрид титана γ (твердый γ -раствор на основе TiH_2). Концентрация водорода в эвтектоидной точке равна 1,33 %. Растворимость водорода на α -титане при эвтектоидной температуре довольно велика — 0,18 %, но с понижением температуры резко уменьшается и составляет — 0,002 % при комнатной температуре.

Поэтому при небольшом количестве водорода в титане в структуре появляются выделения гидридной фазы, которая является причиной хрупкости. Пластичная форма выделений этой фазы значительно снижает ударную вязкость титана. Разрушение распространяется по поверхности раздела между гидридной фазой и матрицей. Образование и распространение трещин вдоль гидридов облегчается внутренними растягивающими напряжениями, которые возникают из-за разницы удельных объемов гидридов и основного металла, а также из-за слабого сцепления между ними.

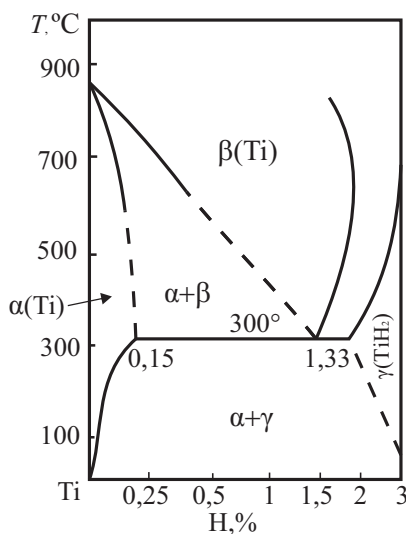


Рис. 3.1. Фазовая диаграмма системы Ti–H

Алюминий увеличивает растворимость водорода в α -фазе и затрудняет образование гидридной фазы, поэтому увеличение содержания алюминия в α -титановых сплавах — эффективный способ уменьшения их склонности к водородной хрупкости.

Содержание рассмотренных примесей в титане ограничивают до — 0,15–0,2 % O; 0,1 % C и 0,015 % H.

Железо и кремний как примеси замещения оказывают значительно меньшее влияние на свойства титана, чем примеси внедрения. При малых концентрациях они почти не влияют на его пластичность. В ряде случаев их специально вводят в титановые сплавы как легирующие элементы для повышения жаропрочности.

Все легирующие элементы, вводимые в титановые сплавы, в зависимости от их влияния на температуру полиморфного превращения ($T_{\text{пп}}$) разделяют на три группы (рис. 3.2).

1. *α -стабилизаторы*, т. е. элементы, повышающие температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, к ним относятся алюминий, галлий, индий, углерод, кислород и азот (см. рис. 3.2, а).

2. *β -стабилизаторы*, т. е. элементы, понижающие температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения (см. рис. 3.2, б–в). Эти элементы можно подразделить:

- на *изоморфные β -стабилизаторы* ($\beta_{\text{и}}$ -стабилизаторы). К их числу относятся ОЦК металлы — ванадий, ниобий, тантал, воль-

фрам и молибден. В сплавах титана с этими элементами твердый β -раствор может сохраняться до комнатной температуры, не претерпевая эвтектоидного распада (рис. 3.2, б);

- на эвтектоидообразующие β -стабилизаторы (β_3 -стабилизаторы). К их числу относятся кремний, хром, марганец, железо, медь, никель, кобальт и водород. В сплавах титана с этими элементами при достаточно низкой температуре происходит эвтектоидный распад β -фазы по реакции $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ (рис. 3.2, в), где γ — промежуточные фазы Ti_5Si_3 , $TiCr_2$, $TiMn$, $TiFe$ и др.

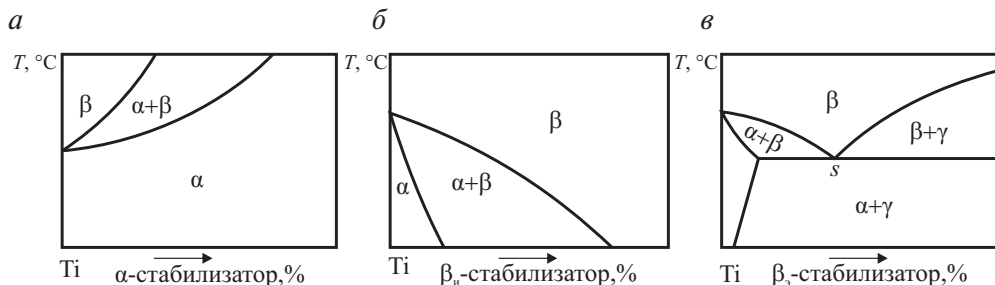


Рис. 3.2. Влияние легирующих элементов и примесей на температуру полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в титане

Так как β -стабилизаторы снижают температуру полиморфного превращения, то к легированию ими жаропрочных сплавов надо относиться с осторожностью, чтобы не снижались рабочие температуры. Наличие β_3 -стабилизаторов в сплавах, работающих при повышенных температурах, может привести к эвтектоидному распаду β -фазы, что вызовет резкое снижение пластичности.

3. *Нейтральные упрочнители*, т. е. элементы, мало влияющие на температуру полиморфного превращения в титане, но заметно его упрочняющие. К ним относятся олово, цирконий, германий, гафний и торий.

Алюминий — важнейший легирующий элемент в титановых сплавах, стабилизирует α -фазу и присутствует в большинстве промышленных титановых сплавов в количестве от 1,5–2 % до 6–6,5 %. При более высоком содержании алюминия возможно образование промежуточной фазы α_2 (Ti_3Al , имеет ГП решетку), которая их охрупчивает и вызывает потерю термической стабильности при содержании > 6 –8 % Al (см. рис. 3.3). Алюминий эффективно упрочняет α -Ti при комнатной и повышенной температурах, снижает плотность титановых сплавов и повышает их сопротивление окислению.

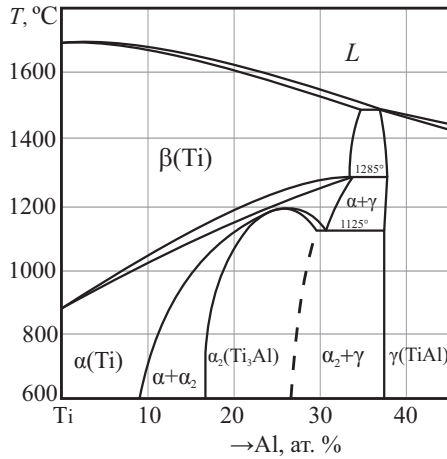


Рис. 3.3. Фазовая диаграмма системы Ti–Al

Растворимость алюминия α -Ti уменьшается с понижением температуры и составляет 10,9 и 7 % при температурах 900, 800 и 600 °C соответственно.

Двумя следующими по важности легирующими элементами являются *ванадий* и *молибден*. Добавление ванадия резко снижает температуру полиморфного превращения (рис. 3.4) и при содержании в сплаве > 15 % V закалкой можно полностью зафиксировать при комнатной температуре β -фазу.

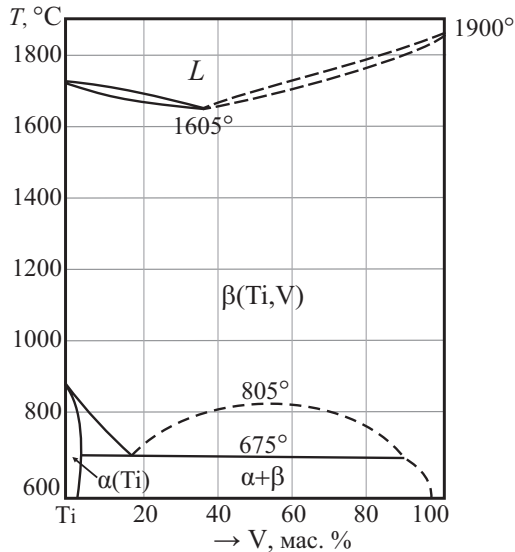


Рис. 3.4. Фазовая диаграмма системы Ti–V

Особенность данной системы — большая растворимость ванадия в α -Ti ($> 3\%$). Дальнейшее увеличение количества ванадия приводит к появлению в структуре β -фазы. Это дает возможность создавать сплавы с повышенной технологической пластичностью, упрочняющиеся термической обработкой. Отсутствие в данной системе эвтектоидных реакций и интерметаллидных фаз почти полностью исключает возникновение хрупкости при любых ошибках в проведении технологических процессов, связанных с нагревом. Очень узкий интервал кристаллизации позволяет применять сплавы системы Ti—V для фасонного литья.

Молибден — один из основных легирующих элементов большинства титановых сплавов. Растворимость его в α -Ti не превышает 1% (рис. 3.5), а β -стабилизирующий эффект является максимальным. Для фиксации однофазной β -структуры закалкой достаточно иметь в сплаве 11% Mo. Его введение эффективно повышает температуру рекристаллизации, прочность сплавов при комнатной и повышенных температурах, обеспечивает интенсивное растворное упрочнение, заметно повышает модули упругости α -Ti, что означает повышение сил межатомной связи.

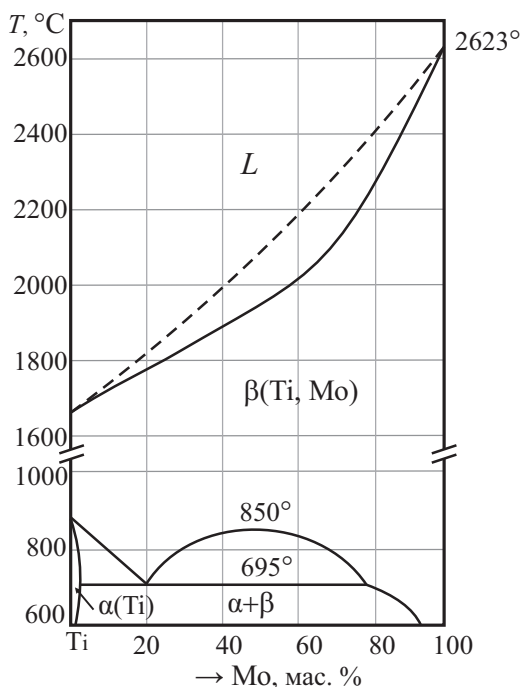


Рис. 3.5. Фазовая диаграмма системы Ti—Mo

Тройная система Ti–Al–V является основой большинства высокопрочных титановых сплавов, а система Ti–Al–Mo — жаропрочных титановых сплавов. Большинство современных титановых сплавов в соответствии с наметившейся тенденцией многокомпонентного легирования содержат одновременно алюминий, ванадий и молибден.

Легирование *хромом* обеспечивает в сплавах высокую прочность при хорошей пластичности и эффективность упрочняющей термической обработки, но только при добавке молибдена. Это связано с тем, что в системе Ti–Cr при температуре 667 °С проходит неинвариантное эвтектоидное превращение $\beta \rightarrow \alpha + \text{TiCr}_2$ (рис. 3.6) и образующееся соединения TiCr_2 снижает пластичность сплава, а вводимый молибден может затормозить эвтектоидное превращение.

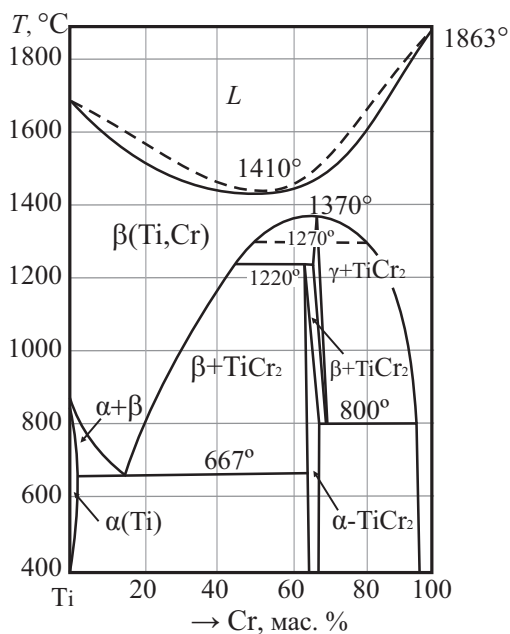


Рис. 3.6. Фазовая диаграмма системы Ti–Cr

Введение *олова* слабо влияет на температуру полиморфного превращения титана, но существенно повышает технологичность сплавов при холодной деформации и увеличивает эффект старения, что обусловлено упрочнением α -фазы.

Палладий и *платину* добавляют к чистому титану для повышения его стойкости в сильных коррозионных средах, в частности в минеральных кислотах.

Эвтектоидного превращения $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ в титановых сплавах при обычных скоростях охлаждения вообще не происходит, и анализ формирования структуры в сплавах β_2 -эвтектоидообразующими стабилизаторами можно проводить, используя диаграмму на рис. 3.7.

Так как в титановых сплавах всегда присутствует алюминий, то полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение проходит в интервале температур (рис. 3.7).

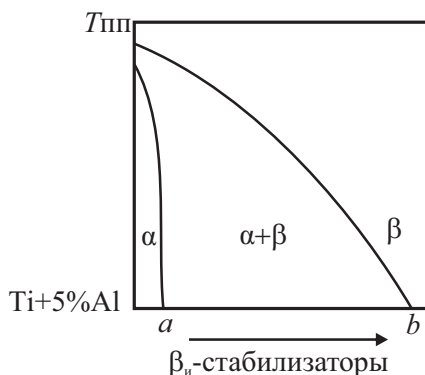


Рис. 3.7. Схема фазовой диаграммы системы Ti + 5 % Al — β_n -стабилизаторы

3.1.2. Типичные структуры титановых сплавов

Структура титановых сплавов, легированных α - или β -стабилизаторами и нейтральными упрочнителями, состоит из α - или β -фаз с разным количественным соотношением.

В α -сплавах, которые по равновесным диаграммам состояния относятся к однофазным, практически всегда присутствует вторая фаза. Количество этой фазы увеличивается по мере повышения содержания легирующих элементов и может составлять 1–2 %. В структуре вторая фаза расположена в виде тонких прослоек по границам α -зерен (см. рис. 3.8).

К β -сплавам относятся не только сплавы со стабильной β -фазой при комнатной температуре, но и сплавы с метастабильной β -фазой, полученной в результате ускоренного охлаждения. В β -сплавах после рекристаллизационного отжига структура представлена зернами полиэдрической формы, размер которых зависит от состава и условий отжига сплава.

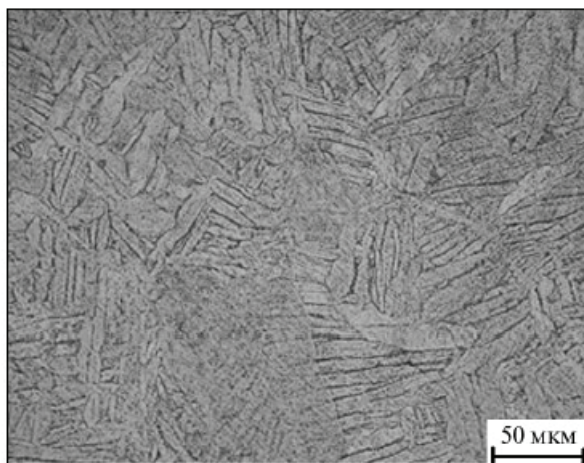


Рис. 3.8. Пластинчатая α -фаза в сплаве BT5 (Ti + 5 % Al)
(отжиг при 820 °С в течение 1 ч)

Структура ($\alpha + \beta$)-сплавов более разнообразна. Это определяется:

- наличием двух фаз (α и β) и различным их количественным соотношением;
- возможностью образования нестабильных фаз, являющихся продуктами незавершенного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения;
- широким диапазоном изменения размера и формы структурных составляющих.

В настоящее время широко распространено описание структуры двухфазных титановых сплавов по форме структурных составляющих (чаще всего по форме α -фазы): пластичная или глобулярная.

Пластинчатая структура характеризуется, как правило, наличием сравнительно крупных исходных β -зерен с α -оторочкой по границам. Внутренний объем β -зерен расчленен α -пластинами, собранными в пачки (см. рис. 3.9) (их называют также α -колониями). В пределах одной пачки α -пластины параллельны и имеют одинаковую кристаллографическую ориентировку, α -пластины могут быть разделены прослойками β -фазы.

В структуре *глобулярного типа* α -фаза имеет равноосную форму: сфероидальную, дискообразную, почти прямоугольную и т. д. Часто встречаются смешанные глобулярно-волокнистые или глобулярно-пластинчатые структуры (см. рис. 3.10).

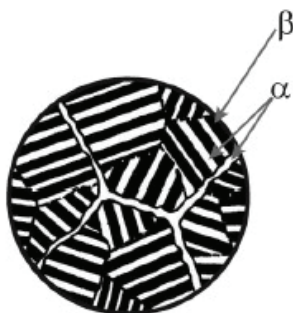


Рис. 3.9. Схема видманштеттовой структуры титановых сплавов

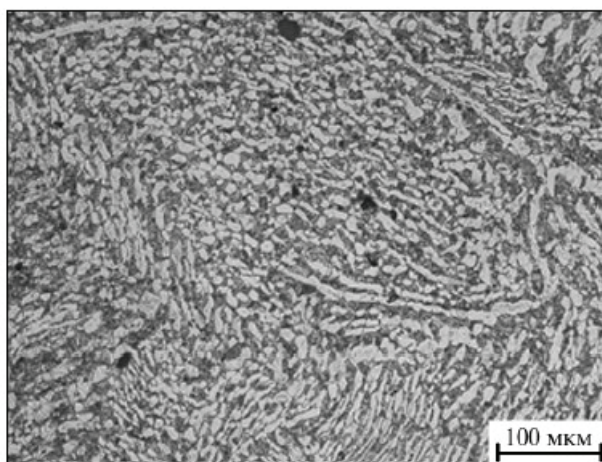


Рис. 3.10. α-фаза (светлая) глобулярного типа в смешанной структуре сплава ОТ4 (Ti — 4,2 % Al — 1,4 % Mn) (отжиг при 750 °С в течение 1 ч)

Легирование технического титана α-стабилизаторами (Al, N, O) повышает температуру ($\beta \rightarrow \alpha$)-перехода, что приводит к резкому укрупнению зерен β-фазы или превышенной температуре и, как следствие, параметров образующейся из нее α-фазы — размеров α-колоний и толщины α-пластин.

Добавление β-стабилизаторов снижает температуру $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения и увеличивает количество β-фазы в сплаве, замедляет рост β-зерен, что способствует измельчению всех структурных составляющих.

Легирование нейтральными упрочнителями мало изменяет количественные характеристики структуры.

Структура титановых сплавов в литом состоянии, как и структура других сплавов, зависит от следующих факторов: перегрев расплава, скорость кристаллизации, химический состав.

Перегрев расплава и замедленное охлаждение приводят к формированию грубозернистой структуры. Во избежание этого уменьшают перегрев и увеличивают скорость кристаллизации. Последнее реализуется при уменьшении сечения слитков и при получении гранул.

Сильное влияние на внутризеренную структуру титановых сплавов в литом состоянии оказывает их химический состав. Микроструктура слитков технического титана, однофазных α -сплавов, также мало- и среднелегированных $(\alpha+\beta)$ -сплавов характеризуется грубопластинчатым внутризеренным строением (см. рис. 3.9). По мере увеличения степени легирования толщина α -пластин уменьшается при одновременном уменьшении размеров колоний пластин, имеющих одинаковую или близкую ориентировку. Аналогичный характер изменения микроструктуры слитков наблюдается и при увеличении скорости охлаждения. При высоких скоростях фиксируют мартенситную структуру (рис. 3.11). В высоколегированных титановых $(\alpha+\beta)$ -сплавах присутствует дисперсная пластинчатая α -фаза.

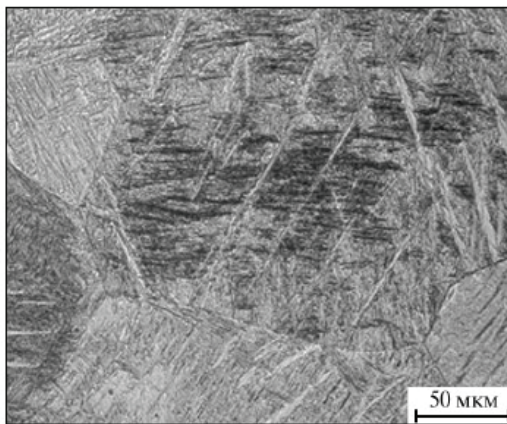


Рис. 3.11. Мартенсит в сплаве ВТ16 (Ti — 2,8 % Al — 5 % Mo — 4,5 % V)
(закалка в воде с температуры 830 °C)

Структура деформируемых титановых сплавов в значительной степени определяется температурно-скоростными условиями деформации.

При деформации в α -области α -сплавов с пластинчатой структурой колония, состоящая из α -пластин, деформируется как одно це-

лое. При этом α -пластины изгибаются, вытягиваются вдоль направления течения металла, а горячедеформированные α -пластины имеют субзеренную структуру. Границы субзерен часто стремятся расположиться перпендикулярно границам α -пластин, образуя так называемую бамбуковую структуру. В случае прохождения процессов рекристаллизации в структуре на фоне извилистых α -пластин появляются новые равноосные α -зерна.

После деформации в β -области и охлаждения в реальных условиях структура α -сплавов характеризуется пластинчатым строением и почти не имеет признаков деформации. Причем строение и размер α -пластин зависят в основном не от режимов деформации в β -области, а от условий охлаждения. В некоторых случаях α -колонии сильно вытянуты в одном направлении, что, по-видимому, является следствием их роста в деформированных β -зернах. В случае протекания процессов рекристаллизации (полигонизации) растущие при охлаждении в β -области α -пластины становятся короче и тоньше.

Структура двухфазных ($\alpha+\beta$)-сплавов сильно зависит от скорости охлаждения после горячей деформации как при температурах ($\alpha+\beta$)-области, так и β -области. Это связано с полиморфным превращением, в результате которого в процессе всего охлаждения происходит изменение количественного соотношения и состава фаз.

Процесс формирования структуры при деформации двухфазных сплавов может осуществляться в трех разных температурных условиях:

- целиком в однофазной β -области;
- двухфазной ($\alpha+\beta$)-области;
- начаться в β -области, а закончиться в ($\alpha+\beta$)-области.

В табл. 3.2 представлен уровень механических свойств титановых сплавов, деформированных в разных фазовых областях.

Таблица 3.2

Уровень механических свойств титановых сплавов (В.А. Александров)

Режим деформации	Тип структуры	Свойства		
		σ_B , МПа	δ , %	σ_{100}^{500} , МПа
В ($\alpha+\beta$)-области	Равноосная	1150	14	520
Начало в β -области, окончание в ($\alpha+\beta$)-области	Мелкозернистая пластинчатая	1100	11	620
В β -области	Крупнозернистая пластинчатая	1000	7	580

Структура титановых сплавов после термической обработки зависит от режима обработки, исходной (перед термической обработкой) структуры сплава и скорости охлаждения.

Известные исходные структуры можно разделить на три группы:

1. Литые.
2. Сплавы, деформированные в β -области.
3. Сплавы, деформированные в $\alpha + \beta$ (α)-области (сюда же относятся и сплавы, начало деформации которых соответствует β -области, а окончание — $(\alpha + \beta)$ -области) (см. рис. 3.7).

1. Структура в литом состоянии обычно характеризуется с бывшим крупным зерном β -фазы и пластинчатым строением внутризеренной α -фазы различной дисперсности. Нагрев и выдержка α -сплавов при температурах однофазной α -области приводят к увеличению толщины α -пластин, глобуляризации выделенной второй фазы, если они перед нагревом имели вид сплошных тонких прослоек. Структура α -сплавов в этом случае почти не зависит от скорости охлаждения.

2. Исходная структура сплавов, деформированных в β -области, обычно характеризуется наличием вытянутых в направлении течения металла деформированных β -зерен наряду с равноосными β -зернами, возникающими в результате рекристаллизации в процессе деформации. Границы β -зерен после полного охлаждения окаймлены оторочкой из α -фазы. При нагреве сплава с такой структурой до температур $(\alpha + \beta)$ -области α -фаза оказывает стабилизирующее влияние на зеренное строение β -фазы: размер и форма β -зерен почти претерпевают изменения.

3. В сплавах, деформированных в $(\alpha + \beta)$ -области, наряду с процессами изменения количественного соотношения α - и β -фаз, перераспределения в них легирующих элементов, изменения размера и формы структурных составляющих, при нагреве могут проходить процессы возврата и рекристаллизации. Поскольку процессы идут внутри деформированных α -пластин и β -зерен, при отжиге микроструктура сплавов визуально изменяется незначительно.

Скорость охлаждения титановых сплавов при термической обработке имеет большое значение для формирования их структуры. Изменение скорости охлаждения регулирует не только дисперсность частиц α -фазы, но и сам фазовый состав сплавов.

При замедленном охлаждении из $(\alpha + \beta)$ -области α -фаза может выделяться предпочтительно на пластинах остаточной α -фазы. В силу

этого размеры α -колоний отожженного и исходного сплава одинаковы, увеличивается лишь толщина α -пластин.

При ускорении охлаждения из β -области α -фаза может выделяться в прослойках β -фазы в виде пластин, размер которых уменьшается по мере увеличения скорости охлаждения.

3.2. Промышленные титановые сплавы

Состав литейных и деформируемых титановых сплавов совпадает, поэтому общепринятого деления на эти две группы нет.

Согласно ГОСТ 10907–91 российские промышленные титановые сплавы обозначают буквами «АТ», «ВТ» или «ОТ», за которыми стоят одна или две цифры, указывающие на порядковый номер сплава. Если сплав используется не только как деформируемый, но и как литейный, то обозначение его марки заканчивается буквой «Л» (например, ВТ5Л, ВТ31Л, ВТ9Л и др.). В литейных сплавах допускается большее содержание примесей по сравнению с деформируемыми сплавами.

Отдельные титановые сплавы обозначают только цифрами. Марка таких сплавов состоит из четырех цифр (две первые — 42), из которых последние две цифры также обозначают порядковый номер сплава (например, 4201). Состав и механические свойства промышленных титановых сплавов разных групп приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Средний состав (ГОСТ 19807–97) и механические свойства деформируемых титановых сплавов (Б. А. Колачев)

Марка стали	Состав, %				Механические свойства		
	Al	V	Mo	Другие элементы	σ_b , МПа	δ , %	KCU, Дж/см ²
α-сплавы							
ВТ1-00	—	—	—	—	300–450	20	100
ВТ1-0	—	—	—	—	350–550	15	70
ВТ5	5,1	—	—	—	750–950	8	30
ВТ5-1	5,0	—	—	2,5 Sn	800–1000	8	40
Псевдо-α-сплавы							
ОТ4-1	1,7	—	—	1,8 Mn	550–750	12	45
ВТ20	6,3	1,6	1,2	2,0 Zr	950–1150	10	40
АТ3	3	—	—	1,5 (Fe+Si+Cr+B)	750–900	16	70

Окончание табл. 3.3

Марка стали	Состав, %				Механические свойства		
	Al	V	Mo	Другие элементы	σ_b , МПа	δ , %	KCU, Дж/см ²
(α+β)-сплавы мартенситного типа							
BT6	6,1	4,4	—	—	900—1050	8	25
BT14	4,5	1,4	3,1	—	900—1000	8	30
BT16	2,8	4,5	5,0	—	850—950	14	50
BT9	6,9	—	3,3	1,9 Zr; 0,3 Si	1000—1250	7	25
(α+β)-сплавы переходного типа							
BT22	5,2	4,7	4,7	1,3 Cr; 1,0 Fe	1050—1300	8	25
BT30	—	—	11	5,5 Zr; 4,5 Sn	700—750	30	—
Псевдо-β-сплавы							
BT32	3,0	8	8	1,3 Fe; 1,3 Cr	850—900	20	—
BT35	3,0	15	1,0	1,0 Zr; 3,0 Sn	800—900	15	—
BT19	3,0	3,5	5,5	1,0 Zr; 5,5 Cr	1000—1050	11	—
β-сплавы							
4201	—	—	33	—	800—850	18	45

3.2.1. Деформируемые титановые α- и псевдо-α-сплавы

α-сплавы. К их числу относятся технический титан, а также сплавы, легированные алюминием и нейтральными упрочнителями — оловом и цирконием.

Сплавы этого класса отличаются повышенной жаропрочностью, высокой термической стабильностью, отсутствием хладноломкости, хорошей свариваемостью. Эти сплавы однофазны, поэтому не возникает охрупчивания в шве и в околошовной зоне.

К недостаткам α-сплавов следует отнести их сравнительно невысокую прочность, они термически не упрочняются.

Подавляющее большинство титановых сплавов содержит в качестве легирующего элемента алюминий, который повышает прочность и жаропрочность, снижает плотность, уменьшает склонность к водородной хрупкости. При содержании Al > 5 % технологическая пластичность сплавов невелика. С увеличением содержания алюминия повышаются рабочие температуры α-Ti сплавов, но возникает опас-

ность их охрупчивания в результате выделения α_2 -фазы. Сплавы этого класса склонны к водородной хрупкости.

К α -сплавам относят технически чистый нелегированный титан марок ВТ1-00 и ВТ1-0 (сумма примесей не $> 0,9$ и $1,7\%$ соответственно).

Наиболее широко используют титан **ВТ1-0**, содержащий не $> 0,7\%$ Al, $0,3\%$ Fe, $0,1\%$ C, $0,2\%$ O, $0,04\%$ N и $0,01\%$ H. Его применяют для изготовления трубопроводов и емкостей для перекачки и хранения агрессивных жидкостей.

Родоначальником промышленных титановых сплавов является двойной сплав Ti — 5% Al (ВТ5), который в настоящее время используют только для фасонного литья.

Из α -сплавов наиболее широко применяют для производства разнообразных полуфабрикатов (листов, прутиков, штамповок) сплав **ВТ5-1**. Он термически не упрочняется, хорошо сваривается, отличается достаточно высокими механическими свойствами ($\sigma_b = 800\text{--}1000$ МПа; $\delta = 8\%$; КСЧ = 40 Дж/см²), нашел широкое применение в различных отраслях техники, включая криогенную технику. Сплав жаропрочен до температур, не превышающих 450°C .

Псевдо- α -сплавы. Эти сплавы содержат до $1\text{--}2,5\%$ β -стабилизаторов, а также алюминий и нейтральные упрочнители. Поэтому в их структуре в отожженном состоянии присутствует $2\text{--}6$ об. % β -фазы. Небольшое количество β -фазы оказывает положительное влияние на пластичность псевдо- α -сплавов при комнатной, особенно при повышенных температурах. Поэтому эти сплавы более технологичны при обработке давлением по сравнению с α -сплавами, содержащими повышенное количество алюминия (ВТ5 и ВТ5-1). При одинаковой пластичности псевдо- α -сплавы на $10\text{--}20\%$ прочнее α -сплавов, что объясняется их более мелкозернистой и гетерогенной структурой. Псевдо- α -сплавы с повышенным содержанием алюминия ($6\text{--}7\%$) отличаются высокой жаропрочностью и используются при максимально высоких рабочих температурах ($550\text{--}600^\circ\text{C}$).

Образующаяся при закалке мартенситная α' -фаза в этих сплавах по своим механическим свойствам мало отличается от равновесной α -фазы. Поэтому псевдо- α -сплавы упрочняющей термической обработке не подвергают.

При комнатной температуре псевдо- α -сплавы имеют структуру, состоящую в основном из α -фазы. В свою очередь β -фаза металлографически при средних увеличениях не обнаруживается, что связано с малым ее количеством.

Псевдо- α -сплавы можно разделить на два типа: высокотехнологичные сплавы малой и средней прочности; высокожаропрочные сплавы.

Наиболее широкое применение в промышленности среди псевдо- α -сплавов получили сплавы ОТ4-0, ОТ4-1 и ОТ4.

В серии сплавов ОТ с повышением содержания алюминия и марганца прочность возрастает, а пластичность и технологичность ухудшаются. Сплавы этого типа применяют в отоженном состоянии для производства деталей с применением сварки, штамповки и гибки, работающих до температуры 350 °С.

Сплав ОТ4-1 относится к числу наиболее технологичных. Он легко штампуется, но имеет сравнительно невысокую прочность.

Основными легирующими элементами жаропрочных псевдо- α -сплавов являются алюминий, олово и цирконий. Алюминий не только повышает жаропрочность псевдо- α -сплавов, но и увеличивает растворимость изоморфных β -стабилизаторов в α -фазе, создавая дополнительные возможности растворного упрочнения этими элементами. При содержании — 4–6 % Al растворимость в α -фазе (при 550–800 °С) таких элементов, как вандий, ниобий, молибден, хром, марганец, железо, возрастает на 1–1,5 %.

Жаропрочность псевдо- α -сплавов определяется не только их химическим составом, она так же существенно зависит от их тонкой структуры. Чем стабильнее субструктура, тем при прочих равных условиях выше жаропрочность. Например, формирование полигонизованной субструктуры способствует повышению жаропрочности.

Псевдо- α -сплавы долгое время применяли только в отоженном состоянии со стабилизированной структурой. Позднее было обнаружено, что пластинчатые структуры обеспечивают лучший комплекс свойств жаропрочных сплавов по сравнению с глобулярными структурами, причем структуры корзиночного плетения предпочтительнее колоний α -пластин, так как первые обеспечивают более высокое сопротивление ползучести, меньшую скорость роста трещин, большую вязкость разрушения. Характеристики пластичности при этом несколько снижаются.

В целях уменьшения внутренних напряжений, возникающих при охлаждении с температур β -области, охлаждение проводят в масле. Далее сплавы подвергают старению при 550–600 °С в течение 24 ч, чтобы снять остаточные напряжения и выделить силициды из пересыщенного раствора, которые способствуют повышению жаропрочности.

Среди жаропрочных псевдо- α -сплавов широкое распространение получил **сплав ВТ20** с высоким содержанием алюминия и дополнительно легированный цирконием, ванадием и молибденом. Он менее пластичен, чем сплавы серии ОТ4, но значительно более прочен и жаропрочен. Сплав ВТ20 является наиболее жаропрочным листовым титановым сплавом и предназначен для длительной работы при температурах до 500 °С.

Сплав АТ20 разрабатывали как более прочный листовой сплав по сравнению с ВТ5-1. Гарантированное временное сопротивление разрыву листов из сплава ВТ20 составляет 950 вместо 750 МПа, а для сплава ВТ5-1 при практически одинаковом относительном удлинении и поперечном сужении ($\delta = 9\%$ и $\psi = 27\%$). Упрочнение сплава ВТ20 обусловлено его легированием помимо алюминия цирконием и небольшими количествами молибдена и ванадия. Технологическая пластичность сплава ВТ20 ниже, чем сплавов типа ОТ4 из-за большого содержания алюминия, но он хорошо деформируется в горячем состоянии и поставляется в виде листов, плит, прутков, профилей, поковок, штамповок. Листовую штамповку сплава можно проводить лишь при 800–900 °С. Сплав ВТ20 отличается высокой жаропрочностью ($\sigma_{100}^{500} = 570$ МПа). Он хорошо сваривается, прочность сварного соединения равна прочности основного металла. Сплав предназначен для изготовления изделий, работающих длительное время при температурах до 450–500 °С. Он довольно широко применяется для изготовления ответственных сварных конструкций самолетов.

В структуре **сплава АТ3** при комнатной температуре присутствует α -фаза и небольшое количество β -фазы. Данный сплав сохраняет высокую пластичность и ударную вязкость, вплоть до температур жидкого водорода.

Выдержка после закалки при температуре 400 °С в течение 100 ч не приводит к существенным изменениям механических свойств (табл. 3.4). Из сплава АТ3 изготавливают детали, работающие в сложных условиях нагружения.

Таблица 3.4

Механические свойства деформируемых титановых сплавов после закалки и старения

Сплав	Режим термической обработки			Механические свойства	
	$T_{\text{зак}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{стар}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{стар}}, \text{ч.}$	$\sigma_B, \text{МПа}$	$\delta, \%$
АТ3	825–850	400	100	720	18
ВТ14	870–910	480–500	4	1380	8
ВТ22	690–750	550	12	1350	9

Единственный вид конечной термообработки α -сплавов и псевдо- α -сплавов — отжиг для снятия наклепа и уменьшения остаточных напряжений.

3.2.2. Деформируемые ($\alpha+\beta$)-сплавы

Двухфазные ($\alpha+\beta$)-сплавы условно можно разделить на две группы:

- 1) сплавы средней (ВТ6) и высокой прочности (ВТ14, ВТ16), используемые при комнатной и невысоких температурах;
- 2) жаропрочные сплавы (ВТ3-1, ВТ8, ВТ9), используемые при температурах 450–550 °С.

Сплавы средней и высокой прочности в зависимости от назначения используют в отожженном или термически упрочненном состоянии.

На микроструктуру отожженных сплавов сильное влияние оказывают температура отжига и скорость охлаждения с этой температуры, а в случае упрочняющей термической обработки — температура нагрева под закалку и последующего старения.

Сплав ВТ6 (международное обозначение Ti-6-4) — это самый универсальный по применению (включая протезы в хирургии) титановый сплав, из которого получают все виды полуфабрикатов. Из сплава ВТ6 получают прутки, трубы, профили, поковки, штамповки, плиты, листы. Он сваривается всеми традиционными видами сварки, в том числе диффузионной. При электронно-лучевой сварке прочность сварного шва практически равна прочности основного материала. Сварные соединения подвергают отжигу для снятия напряжений при температурах 600–700 °С длительностью не менее часа.

Термическое упрочнение сплава ВТ6 состоит из закалки с температур 880–950 °С и старения при 450–550 °С в течение 2–8 ч, что обеспечивает некоторое повышение прочностных характеристик на (20–30 %) при незначительном падении пластичности.

Сплав ВТ14 предназначается главным образом для изготовления крепежных деталей — болтов, винтов, заклепок и т. п. Основным видом полуфабриката, изготавливаемого из этого сплава, является прутки диаметром от 4 до 20 мм, полученный прокаткой или волочением.

Благодаря высокому содержанию β -фазы отожженный сплав ВТ17 обладает высокой пластичностью и технологичностью ($\delta = 14\%$). Он хорошо деформируется как в горячем, так и в холодном состоянии, что обусловлено не только большим количеством β -фазы, но и малым содержанием алюминия.

Закалку сплава осуществляют после нагрева до температур 780–840 °С с охлаждением в воде. Закаленный сплав ВТ16 отличается средней прочностью, малым пределом текучести и высокой пластичностью ($\sigma_{\text{в}} = 900$ МПа, $\sigma_{0,2} = 450\text{--}500$ МПа, $\delta = 20\%$). В результате старения при температуре 560–580 °С он эффективно упрочняется ($\sigma_{\text{в}} = 1250$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1100$ МПа, $\delta = 10\%$). Структура сплава после закалки и старения представлена на рис. 3.12, *а*.

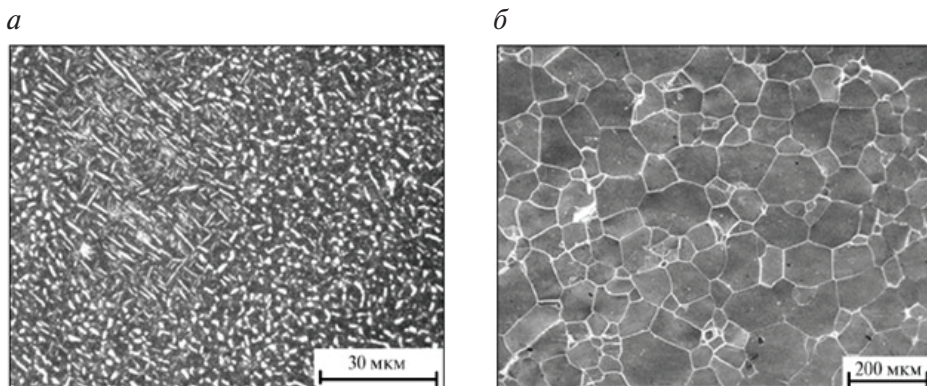


Рис. 3.12. Сплав ВТ16 (Ti — 2,8 % Al — 5 % Mo — 4,5 % V) после закалки в воде с температуры 820 °С и старения при температуре 580 °С в течение 1 ч (светлая — α -фаза, темные — дисперсные продукты распада $\beta_{\text{М}}$ -фазы) — *а* и сплава ВТ15 после закалки в воде с температуры 790 °С и старения при температуре 480 °С, 25 ч + 560 °С, 0,4 ч — *б*

Сплав ВТ17 хорошо сваривается; сварные соединения, выполненные из этого сплава, отличаются высокой пластичностью непосредственно после сварки.

Структура жаропрочных ($\alpha + \beta$)-сплавов формируется в основном во время горячей деформации полуфабрикатов.

Широкое распространение получил жаропрочный сплав ВТ9 системы Ti–Al–Mo–Si, который легирован цирконием, что приводит к повышению прочности почти без снижения пластичности при сохранении достаточно высокой термической стабильности. Данный сплав удовлетворительно деформируется при высоких температурах (1100–850 °С) и из него изготавливают поковки, штамповки и прутки. Сплав может работать до 500 °С.

Сплав ВТ22 относится к сильнолегированным высокопрочным сплавам системы Ti–Al–V–Mo–Cr–Fe. Сплав обладает хорошей технологической пластичностью при горячей обработке давлением. Из него получают прутки, профили, трубы, поковки, штамповки, плиты. Сплав

удовлетворительно сваривается сваркой плавлением, аргонодуговой сваркой, сваркой под флюсом, роликовой и точечной сваркой. После сварки необходимо проводить отжиг для улучшения комплекса механических свойств сварного соединения.

Из сплава ВТ22 могут быть изготовлены поковки и штамповки массой в несколько тонн. Дополнительное упрочнение сплава ВТ22 может быть достигнуто закалкой с температур $720\text{--}780\text{ }^{\circ}\text{C}$ и старением при $480\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $4\text{--}10$ ч. Сплав длительно работает до температур $450\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В табл. 3.4 представлены механические свойства деформируемых титановых сплавов после упрочняющей термической обработки.

3.2.3. Деформируемые β - и псевдо- β -сплавы

Псевдо- β -сплавы относятся к наиболее легированным. Содержание только β -стабилизаторов в них достигает $15\text{--}20\%$.

После отжига при температурах ниже $T_{\text{пп}}$ помимо β -фазы в структуре присутствует небольшое количество α -фазы, расположенной по ее границам.

К достоинствам псевдо- β -сплавов следует отнести:

- сравнительно легкую обрабатываемость давлением в процессе производства полуфабрикатов. Из-за низкой температуры $T_{\text{пп}}$ достаточно большое, оптимальное для горячей обработки давлением количество β -фазы может быть достигнуто при невысоких температурах, поэтому напряжения течения металла при горячей деформации псевдо- β -сплавов невелики;
- высокую технологическую пластичность в закаленном состоянии. Это связано с тем, что β -фаза, имеющая ОЦК решетку, по своей природе более пластичная, чем гексагональная α -фаза примерно такой же степени легированности. В закаленном состоянии β -сплавы имеют невысокую прочность, большое относительное удлинение и поперечное сужение и поэтому хорошо обрабатываются давлением;
- большой эффект термического упрочнения. Это связано с большим пресыщением закаленной β -фазы, распад которой при старении обеспечивает повышение прочности сплавов в $1,5\text{--}1,7$ раза;
- высокую прокаливаемость. Сплавы прокаливаются практически при всех сечениях промышленных полуфабрикатов;

- более удачное, по сравнению со сплавами других групп, сочетание механических и эксплуатационных свойств: высокая прочность, удовлетворительные пластичность, вязкость разрушения, сопротивление коррозионному растрескиванию;
- высокую коррозионную стойкость, особенно при большом содержании молибдена;
- малую склонность β -титановых сплавов к водородной хрупкости.

Сплав ВТ35 легирован алюминием, что облегчает преодоление технологических трудностей при литье слитков, способствует подавлению $\beta \rightarrow \omega$ -превращения, увеличивает эффект старения из-за растворного упрочнения выделяющейся при старении α -фазы, понижает плотность сплава. Варьируя режимы закалки и старения, можно получить широкий диапазон механических свойств ($\sigma_b = 1100\text{--}1400$ МПа; $\delta = 18\text{--}4\%$).

Сплав предназначен для изготовления деталей самолетостроения, длительно работающих до температур $260\text{--}300$ °С.

Сплав ВТ19 достаточно технологичен как при горячей, так и при холодной обработке давлением. Этот сплав поставляется в виде поковок, штамповок, прутков, плит и листов толщиной $10\text{--}0,8$ мм.

Недостатки β -титановых сплавов:

- невысокая термическая стабильность, в результате чего их нельзя применять для длительной работы при температурах выше 450 °С;
- затруднение при сварке, обусловленное ростом зерна в околошовной зоне и ликвацией в сварном состоянии;
- большой разброс механических свойств, вызванный химической неоднородностью сплавов в связи с высокой степенью их легирования и большой чувствительностью процесса старения к содержанию примесей внедрения;
- сравнительно высокая плотность ($4,7\text{--}5,0$ г/см³).

3.2.4. Литейные титановые сплавы

Для фасонного литья широко применяют титан и его сплавы: ВТ5Л, ВТ6Л и ВТ9Л, которые по составу практически совпадают с аналогичными деформируемыми сплавами (см. табл. 3.5). В литейных сплавах допускается большее содержание примесей по сравнению с деформируемыми сплавами.

Таблица 3.5

**Средний состав (ГОСТ 19807–91) и механические свойства
литейных титановых сплавов (Б.А. Колачев)**

Марка сплава	Состав, %				Механические свойства		
	Al	V	Mo	Другие элементы	σ_b , МПа	δ , %	KCU, Дж/см ²
BT5Л	5,0	—	—	—	700	6	30
BT6Л	6,0	4,0	—	—	900	5	28
BT9Л	6,5	—	3,3	1,5 Zr; 0,3 Si	930	4	23

Наиболее широко используют **сплав BT5 Л**, что обусловлено его высокими литейными свойствами, простотой технологии получения из него отливок, распространенностью и недефицитностью единственного в нем легирующего элемента алюминия, удовлетворительной пластичностью и ударной вязкостью отливок. Структура данного сплава представлена в основном пластинчатыми зернами α -фазы внутри исходного β -зерна. Сплав не склонен к образованию горячих трещин, хорошо сваривается, предназначен для фасонных отливок, длительно работает до 400 °С.

Сплав BT6 Л отличается более высокими прочностными характеристиками по сравнению со сплавом BT5 Л при почти такой же пластичности. Сплав BT6Л хорошо сваривается. Применение этого сплава обеспечивает создание надежных сварных конструкций в сочетании с деформированными полуфабрикатами из того же сплава. Для снятия остаточных напряжений отливки подвергают 1–2-часовому отжигу, предпочтительнее вакуумному, при 750 °С.

Сплав BT9 Л является литейным вариантом жаропрочного сплава BT9 и предназначен для изготовления литых деталей, работающих при температурах 500–550 °С.

Глава 4.

Медь и ее сплавы

Медь — металл красного цвета, кристаллизующийся при температуре $1083\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием ГЦК решетки, период которой $0,36153\text{ нм}$, полиморфных превращений нет. По плотности при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 8,96\text{ г/см}^3$ медь относится к тяжелым цветным металлам. По величине электропроводности ($\chi = 59\text{ МСм/м}$) и теплопроводности ($\lambda = 397\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$) медь находится после серебра на втором месте. У отожженной меди высокой частоты $\sigma_b = 220\text{ МПа}$, $\delta = 50\%$, а ее модуль упругости выше, чем у поликристаллического титана, алюминия и магния, и составляет $E = 132\text{ ГПа}$.

Медь обладает сравнительно хорошей коррозионной стойкостью, при температурах ниже $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ с сухим воздухом и кислородом не взаимодействует. В присутствии влаги и CO_2 на поверхности меди образуется зеленая пленка основного карбоната ($\text{CuCO}_3\cdot\text{CuOH}_2$). При нагревании меди на воздухе идет поверхностное окисление, ниже $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуется CuO , а выше $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плавления возникает двухслойная окалина, в поверхностном слое которой находится CuO , а во внутреннем — Cu_2O .

Три основных свойства меди определили ее значительную роль в технике: высокая электропроводность, пластичность, теплопроводность. Благодаря этим свойствам $> 50\%$ добываемой меди применяют в электротехнической и электронной промышленности для изготовления проводников тока. Все примеси понижают электропроводность меди, поэтому для проводников используют металл высших сортов, содержащий не менее $99,9\%$ Cu . Высокая теплопроводность и сопротивление коррозии позволяют производить из меди и специальных сплавов на ее основе (микролегированные теплопроводные сплавы и малолегированные сплавы, сочетающие теплопроводность и жаропрочность) ответственные детали для теплообменников, холодильни-

ков, вакуумных аппаратов и т. п. Около 30–40 % Cu используют в виде различных сплавов, среди которых латуни, бронзы, медно-никелевые сплавы. Среди цветных металлов по объему потребления медь находится после алюминия на втором месте.

При производстве меди из руды полученную черновую медь подвергают огневому рафинированию и разливают в виде анодов, используя затем их для электролитического рафинирования, в результате которого получают листовые катоды. В соответствии с ГОСТ 859–2001 выпускают четыре марки катодной меди, используемой в качестве шихты при изготовлении медных полуфабрикатов и сплавов высокой электропроводности (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Марки катодной меди

Марка	Состав			
	M00к	M0к	M1к	M2к
Cu + Ag, %, не менее	99,98	99,97	99,95	99,93
Содержание O, %	0,01	0,015	0,02	0,03

Остальные двенадцать марок меди по ГОСТ 859–2001 (M00б, M0б, M1б, M00, M0, M1, M1р, M1ф, M2Р, M3р, M2, M3) выпускают в виде слитков и полуфабрикатов (прокат, прутки, проволока и др.), которые различаются способами конечного переплава, видом раскислителей и их сочетанием. Для выплавки бескислородной и раскисленной меди используют катоды, т. е. первичную медь, а огневому рафинированию подвергают расплав, содержащий лом и отходы. Для раскисления меди высокой чистоты применяют углерод (плавка под слоем древесного угля). Для остальных сортов меди чаще всего используют фосфор, который вводят в виде лигатуры марки МФ9 (ГОСТ 4515–81) — сплав меди с 8,0–9,5 % Р около-эвтектического состава. После такого раскисления в меди остается фосфор (до 0,06 %), снижающий электропроводность. Наивысшей электропроводностью обладает бескислородная медь, полученная вакуумной плавкой.

Медь обладает хорошей технологичностью. Путем деформации из меди можно получать тонкую проволоку для проводов, различные ленты, токоведущие шины, трубы и т. д. Микроструктура чистой меди имеет полиэдрическое строение (см. рис. 4.1, а). Холодная пластическая деформация вызывает значительные изменения в структуре и свойствах меди. При больших степенях деформации медь при-

нимает волокнистое строение. Прочность значительно возрастает (с 220 до 450 МПа), а пластичность падает (с 50 до 2 %). Под действием деформации электропроводность меди уменьшается на 1–3 %. Для получения высокой пластичности и электропроводности медь подвергают рекристаллизации. После проведения рекристаллизации структура меди вновь становится равноосной, полиэдрической с большим количеством двойников (рис. 4.1, б). Величина зерна рекристаллизованной меди зависит от степени холодной пластической деформации, а также от температуры и продолжительности отжига. Значительное повышение температуры отжига (выше 900 °С) вызывает сильное укрупнение зерна за счет собирательной рекристаллизации и резкое понижение прочности меди. Наилучшие температуры отжига — 600–700 °С.

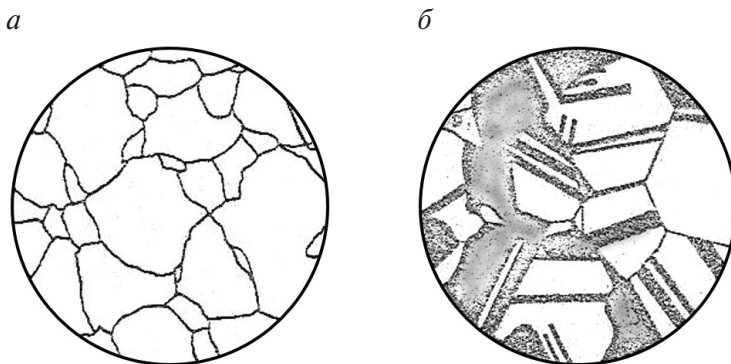


Рис. 4.1. Микроструктура меди после отжига — *а* и после деформации и отжига — *б*

Примеси снижают все свойства меди, особенно электропроводность. Наиболее часто встречающиеся в меди примеси подразделяются на три группы:

1. Примесные элементы (Al, Fe, Ni, Mn, Zn, Ag, Cd), растворимые в твердой меди в тех количествах, в которых они могут присутствовать в технической меди, практически не влияют на ее механические свойства, а в больших количествах повышают прочность и твердость меди и используются для ее легирования. Эти примеси влияют на электро- и теплопроводность меди, поэтому в проводниковых сортах меди их ограничивают тысячными долями процента.

2. Примеси (Pb и Bi), малорастворимые в твердой меди, снижают ее деформируемость. Свинец и висмут незначительно растворимы в меди в твердом состоянии и образуют по границам зерен легкоплавкие эв-

тектики, состоящие практически из чистого свинца (рис. 4.2) и висмута (рис. 4.3). Микроструктура меди с висмутом и свинцом показана на рис. 4.4. Эти эвтектики располагаются по границам зерен меди. При горячей прокатке меди (800–900 °С) или рекристаллизационном отжиге эти эвтектики находятся в жидком состоянии и в них происходит межкристаллитное разрушение (красноломкость).

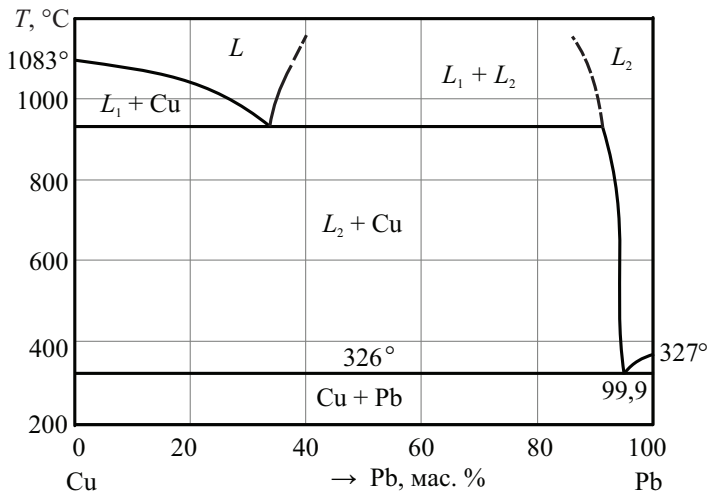


Рис. 4.2. Фазовая диаграмма системы Cu–Pb

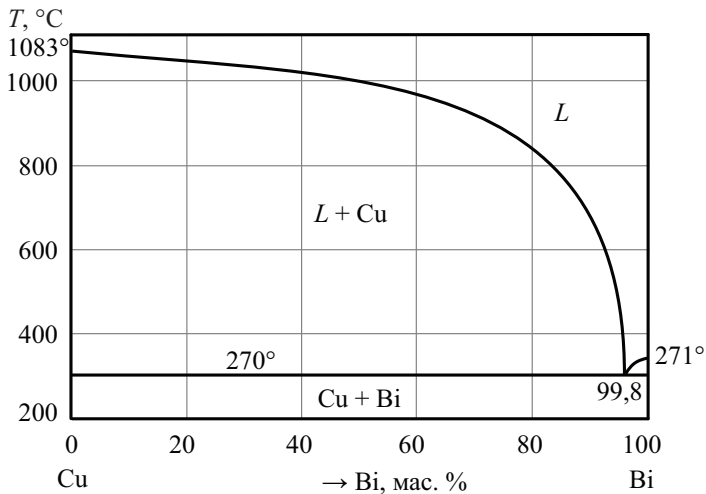


Рис. 4.3. Фазовая диаграмма системы Cu–Bi

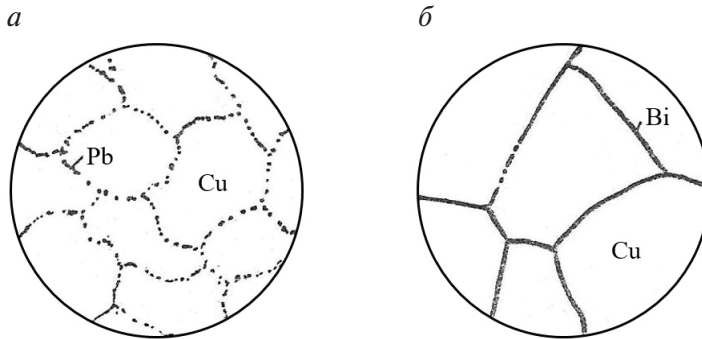


Рис. 4.4. Микроструктура меди с примесью свинца — *a*, с примесью висмута — *б*

Для предотвращения красноломкости при прокатке медь должна содержать не более 0,003 % Bi и 0,05 % Pb. Свинец в отличие от висмута пластичен при низких температурах и не охрупчивает медь при холодной обработке давлением. Кроме того, свинец заметно улучшает обрабатываемость резанием меди и ее сплавов, делая стружку сыпучей.

3. Сера и кислород (а также селен и теллур) практически нерастворимы в меди и образуют эвтектики меди с хрупкими соединениями Cu_2S , Cu_2O , температуры плавления эвтектик 1067, 1065 °С соответственно (рис. 4.5 и 4.6).

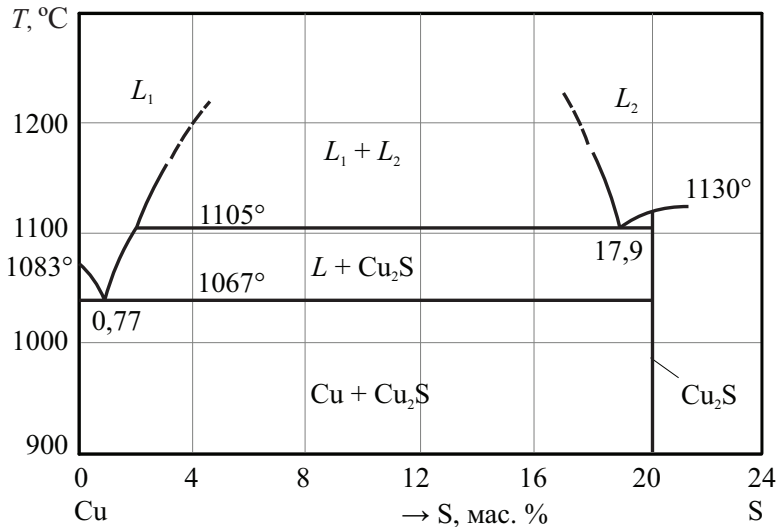


Рис. 4.5. Фазовая диаграмма системы Cu—S

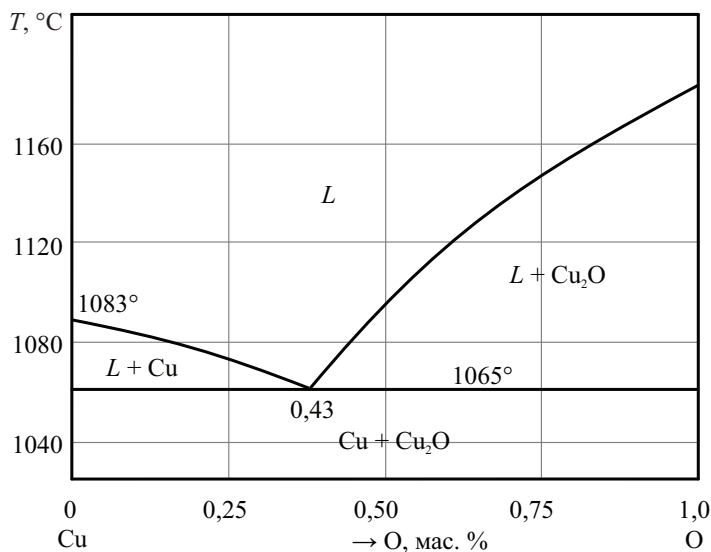


Рис. 4.6. Фазовая диаграмма системы Cu–O

Температуры плавления эвтектик $Cu + Cu_2S$ и $Cu + Cu_2O$ находятся выше температуры горячей прокатки меди, поэтому примеси кислорода и серы не вызывают красноломкости. Из-за очень малой растворимости уже при малых концентрациях этих примесей в структуре появляются по границам зерен хрупкие эвтектики, снижающие деформируемость меди и при горячей, и при холодной обработке давлением. Содержание этих вредных примесей ограничивается тысячными долями процента.

Кислород — наиболее часто встречающаяся в значительных количествах примесь, так как он легко попадает в медь при плавке. В доэвтектических литых сплавах эвтектика ($Cu + Cu_2O$) располагается по границам зерен и имеет точечное строение (см. рис. 4.7, а, б). В эвтектическом сплаве (0,43 % O_2) включения Cu_2O равномерно распределяются по всему полю шлифа (см. рис. 4.7, в), а в заэвтектических сплавах на фоне эвтектики наблюдаются первичные, избыточные кристаллы закиси меди в виде дендритов (см. рис. 4.7, г). После обработки давлением эвтектика разрушается и в деформированной меди кислород присутствует уже в виде обособленных включений закиси меди.

Особенно вредна примесь кислорода, если медь отжигают или эксплуатируют в атмосфере, содержащей водород. Атомы водорода быстро диффундируют по междоузлиям в глубь металла, и при восстано-

лении оксида меди ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$) образуется водяной пар, нерастворимый в меди. Под давлением этого пара возникают вздутия и микротрещины. Это явление называют *водородной болезнью* меди.

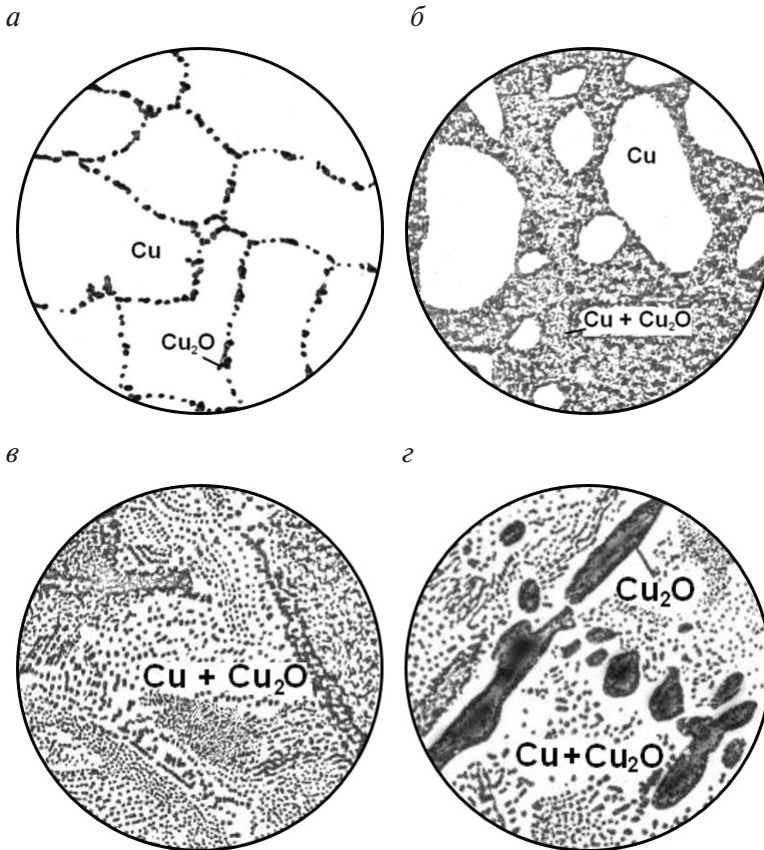


Рис. 4.7. Микроструктура литой меди с содержанием кислорода, %:

a — меньше 0,05; *б* — 0,15; *в* — 0,43; *г* — 0,5

С повышением температуры испытаний у разных сортов меди характеристики прочности плавно понижаются, а характеристики пластичности меняются немонотонно. Эти характеристики у многих сортов меди до 200 °С меняются мало, а затем начинают снижаться, и в области температур 300–600 °С наблюдается минимум пластичности, который называют «провалом пластичности». Это является одной из причин того, что горячая обработка меди давлением производится при сравнительно высоких температурах: 800–900 °С.

4.1. Микроструктура и свойства латуней

Латуни — это сплавы меди, в которых главной добавкой является цинк (до 45 %). Диаграмма состояния медь-цинк показана на рис. 4.8. Сложная на первый взгляд диаграмма Cu–Zn фактически состоит из пяти простых перитектических диаграмм. В зависимости от содержания цинка из жидкой фазы выпадают различные твердые фазы α , β , γ , δ , ε , η .

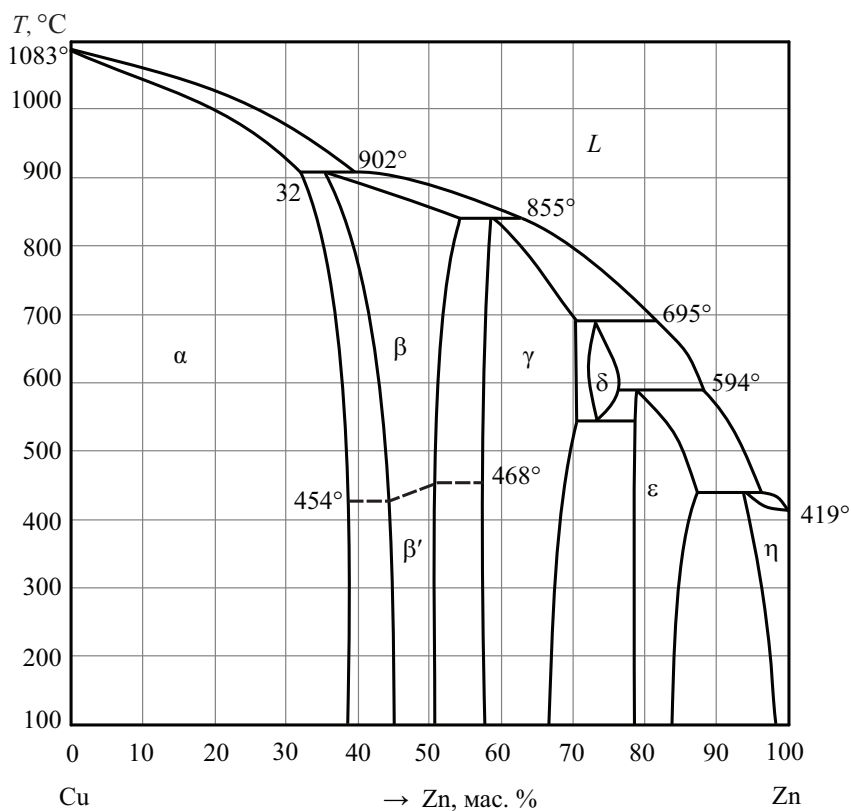


Рис. 4.8. Диаграмма состояния медь-цинк

α — твердый раствор цинка в меди имеет гранецентрированную кубическую решетку. Из диаграммы видно, что с понижением температуры растворимость цинка в меди возрастает.

β — промежуточная фаза, твердый раствор на базе электронного соединения CuZn с отношением числа валентных электронов к чис-

лу атомов, равным $3/2$. Имеет объемно центрированную кубическую решетку. При температурах ниже $453\text{--}470\text{ }^{\circ}\text{C}$ этот раствор принимает упорядоченное расположение атомов и обозначается β' . Упорядоченный твердый раствор имеет высокую твердость и хрупкость.

γ — промежуточная фаза, твердый раствор на базе электронного соединения Cu_3Zn_8 с отношением числа валентных электронов к числу атомов, равным $21/13$. Имеет сложную кубическую решетку.

ϵ — промежуточная фаза, твердый раствор на базе электронного соединения CuZn_3 с отношением числа валентных электронов к числу атомов, равным $7/4$. Имеет гексагональную решетку.

δ — промежуточная фаза, твердый раствор на базе электронного соединения, природа которого в настоящее время не установлена.

η — твердый раствор меди в цинке, имеет гексагональную решетку.

Промышленные латуни — это однофазные и двухфазные сплавы α -латуни и $(\alpha+\beta)$ -латуни. При температурах выше $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ β -фаза пластичнее и обладает значительно меньшим сопротивлением деформации, чем α -фаза, поэтому двухфазные латуни нагревают под горячую обработку давлением в β -область или до таких температур в $(\alpha+\beta)$ -области, при которых доля β -фазы превышает 50 %.

Однофазные α -латуни имеют пластичность, которая увеличивается с повышением содержания цинка до 32 %. Эти латуни подвергаются холодной пластической деформации и рекристаллизации. Микроструктура деформированной однофазной α -латуни после рекристаллизации показана на рис. 4.9, а. Равновесные зерна раствора имеют большое количество двойников. Величина зерна зависит от степени деформации и температуры рекристаллизации.

Примеси повышают твердость и снижают пластичность латуней. Особенно неблагоприятно действуют свинец и висмут, которые в однофазных латунях вызывают красноломкость. Поэтому однофазные латуни в основном выпускают в виде холоднокатаных полуфабрикатов: полос, лент, проволоки, листов, из которых изготовляют детали методом глубокой вытяжки (радиаторные трубки, снарядные гильзы, сильфоны, трубопроводы), а также детали, требующие по условиям эксплуатации низкую твердость (шайбы, втулки, уплотнительные кольца и др.).

В двухфазных латунях вследствие $\alpha\leftrightarrow\beta$ -превращения легкоплавкие эвтектики находятся не по границам, а внутри зерен твердого раствора и не влияют на их способность к горячей пластической деформации.

ции (рис. 4.9, б). Иногда добавляют свинец для улучшения обрабатываемости резанием и повышения антифрикционных свойств. Ввиду невысокой пластичности эти латуни выпускают в виде горячекатаного полуфабриката: листов, прутков, труб, штамповок. Из них изготавливают втулки, гайки, тройники, штуцеры, токопроводящие детали электрооборудования и др.

По технологическому признаку латуни делятся на литейные и деформируемые (обрабатываемые давлением).

4.1.1. Латуни, обрабатываемые давлением

Обрабатываемые давлением двойные латуни в соответствии с ГОСТ 15527–2004 маркируют буквой «Л», за которой следует число, указывающее содержание меди; содержание цинка считается как остальное.

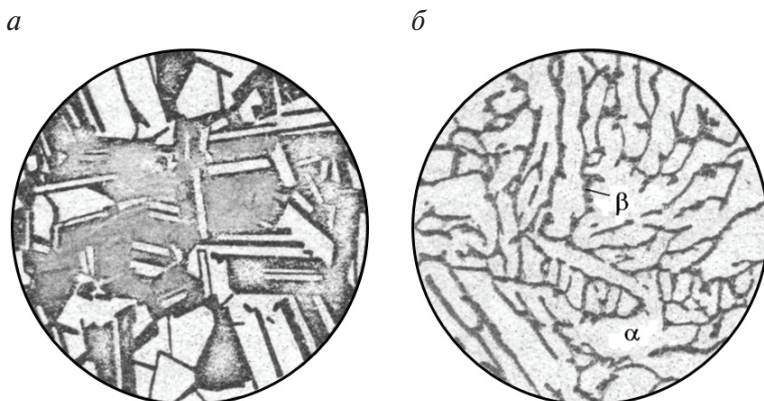


Рис. 4.9. Микроструктура отожженной α -латуни — а и литой $(\alpha+\beta)$ -латуни — б

У многокомпонентных деформируемых латуней после буквы «Л» в марке перед количеством меди указывают буквенные обозначения других легирующих элементов, а их содержание указывается цифрами после меди с разделением знаком тире (см. табл. 4.2). Приняты обозначения компонентов для сплавов на основе меди: Pb—С; Sn—О; Al—А; As—Мш; Zn—Ц; Si—К; Fe—Ж; Mn—Мц; Co—Ко; Cd—Кд; Zr—Цр; Cr—Х; Р—Ф; Be—Б; Ni—Н; Ti—Т. У литейных латуней маркировка (ГОСТ 17711–93) подобна принятой для сталей: за буквой «Л» следует буква «Ц» и указание содержания цинка, затем буквы, обозначающие компоненты, принятые для сплавов на основе меди (см. выше), и их содержание в процентах (см. табл. 4.2).

Таблица 4.2

Состав и свойства латуней

Марка сплава	Состав, %	Состояние и фазовый состав	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %
Обрабатываемые давлением латуни				
Л96	95–97 Cu	Рекристаллизация, α	235	50
Л90	88–91 Cu	—"—	285	36
Л80	79–81 Cu	—"—	315	40
Л68	67–70 Cu	—"—	340	42
Л63	62–65 Cu	Рекристаллизация, $\alpha+\beta^*$	345	38
ЛС59-1	57–60 Cu, 0,8–1,9 Pb	Рекристаллизация, $\alpha+\beta+\text{Pb}$	400	45
ЛО70-1	69–71 Cu, 1–1,5 Sn	Рекристаллизация, α	350	60
ЛАМш77-2-0,05	76–79 Cu, 1,7–2,5 Al, 0,02–0,06 As	Рекристаллизация, α	380	50
ЛЖМц59-1-1	57–60 Cu, 0,6–1,2 Fe, 0,5–0,8 Mn, 0,1–0,4 Al, 0,3–0,7 Sn	Рекристаллизация, $\alpha+\beta+\gamma+\text{Fe}$	430	45
ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-0,5	73–76 Cu, 1,6–2,2 Al, 2–3 Ni, 0,3–0,7 Si, 0,3–0,7 Mn	Закалка 850 °С, старение 500 °С 2 ч, $\alpha+\text{NiAl}+\text{Ni}_2\text{Si}$	700	25
		НТМО, $\alpha+\text{NiAl}+\text{Ni}_2\text{Si}$	1030	3,5
Литейные латуни				
ЛЦ40С	57–61 Cu, 0,8–2 Pb	Кокиль, $\alpha+\beta+\text{Pb}$	300	30
ЛЦ16К4	78–81 Cu, 3,0–4,5 Si	Кокиль, $\alpha+\beta$	380	15
ЛЦ40Мц3Ж	53–58 Cu, 3–4 Mn, 0,5–1,5 Fe	Отливка в землю, $\alpha+\beta+\gamma+\text{Fe}$	500	18
ЛЦ23А6Ж3Мц2	64–68 Cu, 4–7 Al, 2–4 Fe, 1,5–3 Mn	Кокиль, $\beta+\gamma+\text{Fe}$	650	7

* Небольшое количество β -фазы может присутствовать на верхнем пределе содержания цинка.

Деформируемые латуни должны обладать хорошей пластичностью — способностью воспринимать пластические деформации без разрушения.

Медно-цинковые сплавы, содержащие до 10 % Zn, известны под названием *томпак* за их красивый золотистый цвет, а при содержании цинка от 10 до 20 % — *полутомпак*. Легирование меди цинком до 38 % (см. табл. 4.2) повышает ее прочность в отожженном состоянии больше, чем на 100 МПа, при сохранении пластичности на высоком уровне, а наклепом прочность этих сплавов можно повысить в 1,7–2 раза. Из двухкомпонентных сплавов наиболее широко применяют латуни Л90, Л68 и Л63.

Латунь Л90 обладает хорошей стойкостью против коррозии, имеет насыщенный желтый цвет, поэтому применяется для изготовления знаков отличия, фурнитуры, конденсаторных труб. Латунь Л80 выпускается в виде листов, лент, проволоки, трубок разнообразных сечений; ее используют для производства сильфонов (гофрированных трубок), трубок манометров, художественных изделий и музыкальных инструментов. Латуни с 28–30 % Zn, Л68, Л70 — лучший материал для холодной листовой штамповки — глубокой вытяжки, их называют патронными латунями.

Латунь Л63, называемая торговой, занимает первое место по объему производства. Она прекрасно деформируется и в горячем, и в холодном состоянии. Это самая прочная из рассмотренных двойных латуней.

Многокомпонентные латуни (специальные или легированные) содержат такие легирующие элементы, как свинец, алюминий, олово, кремний, железо, марганец, никель, мышьяк и др.

Свинцовая ($\alpha+\beta$)-латунь ЛС59—1 по объему производства находится на втором месте, уступая в этом лишь латуни Л63. Свинец практически нерастворим в α - и β -фазах и находится в латуни в виде мелких округлых включений по границам зерен. Следует заметить, что в α -латуни свинец является вредной примесью, вызывающей горячеломкость, и его концентрация не должна превышать 0,03 %. У ($\alpha+\beta$)-латуни с большим количеством β -фазы при температуре горячей деформации свинец, находящийся в жидком состоянии, не вызывает горячеломкости даже при концентрациях до 3 %. Это связано с тем, что во время нагрева из-за $\alpha\rightarrow\beta$ -превращения включения свинца, выделившиеся при кристаллизации по границам зерен, оказываются внутри β -зерен, по этой причине латунь ЛС59-1 подвергают горячей обработке давлением.

При обработке резанием включения свинца в латуни делают стружку ломкой, легко отделяющейся, в связи с чем латунь ЛС59-1 применяют в массовом производстве для быстрой обработки резанием на станках-автоматах, в частности, в часовой промышленности. Кроме того, включения свинца улучшают антифрикционные свойства латуни, которую поэтому используют в трущихся парах.

Оловянная α -латунь Л070—1 (см. табл. 4.2) имеет повышенную коррозионную стойкость в пресной и морской воде и называется морской латунью. Аналогично алюминиевая α -латунь ЛАМш77-2-0,05 имеет высокие механические свойства и благодаря малой добавке мышьяка хорошо сопротивляется обесцинкованию в морской воде. Ее используют главным образом для изготовления конденсаторных трубок в морском судостроении.

Легированная железом и марганцем $(\alpha+\beta)$ -латунь ЛЖМц59-1-1 имеет повышенную прочность и в отожженном состоянии, поэтому используется в виде листов, прутков, поковок, подшипников скольжения и других ответственных деталей в авиа- и судостроении.

Все рассмотренные латуни не подвергаются упрочняющей термической обработке. Для них способ упрочнения — холодная деформация, способ термообработки — отжиг. Единственная отечественная термически упрочняемая латунь ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-0,5 (см. табл. 4.2) имеет структуру α -латуни (кажущееся содержание цинка составляет 30 %), в которой переменен с повышением температуры растворяются фазы NiAl и Ni_2Si . В закаленном и состаренном состоянии или после НТМО (см. табл. 4.2) эта латунь обеспечивает высокие механические свойства, в том числе и характеристики упругости, благодаря чему ее используют для производства пружин и манометрических трубок, не содержащих дорогого и токсичного бериллия. Закалку латуни ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-0,5 проводят с температуры 850 °С. Во время охлаждения с температуры закалки твердый раствор неустойчив в интервалах температур 600—700 °С и 300—400 °С. При распаде раствора вблизи 650 °С выделяются крупные неупрочняющие стержнеобразные частицы сложной никель-марганцево-кремниевой фазы. Эти выделения нежелательны. Низкотемпературный распад при 300—400 °С приводит к выделению промежуточных когерентных частиц в форме дисков с диаметром 10 нм и толщиной 2—3 нм, которые в равновесном состоянии соответствуют фазам NiAl и Ni_2Si . Старение при 500 °С в течение 2 ч проводят для выделения этих промежуточных фаз-упрочнителей.

4.1.2. Литейные латуни

Литейные латуни предназначены для изготовления фасонных отливок, состав сплава для них подбирается так, чтобы получить высокую жидкотекучесть — способность заполнять тонкие рельефы отливок. Все литейные латуни являются легированными (см. табл. 4.2). Латуни имеют узкий интервал кристаллизации.

Свинцовая латунь ЛЦ40С является литейной модификацией деформируемой латуни ЛС59-1 и отличается от последней более широким допуском на содержание примесей (в сумме до 2 % по сравнению с 0,75 % в латуни ЛС59-1). Следует отметить, что в деформируемых сплавах допустимое содержание примесей, как правило, меньше, чем в аналогичных по составу литейных, так как примеси могут сильно ухудшить деформируемость. Латунь ЛЦ40 С используют для отливки втулок и вкладышей подшипников.

Кремнистая латунь ЛЦ16К4 обладает повышенной жидкотекучестью и используется для отливки гидравлически плотной арматуры.

Латунь ЛЦ40МцЗЖ отличается от деформируемой латуни ЛЖМц59-1-1 повышенным содержанием марганца, это высокопрочная ($\alpha + \beta$)-латунь даже после литья в землю (см. табл. 4.2), поэтому из нее отливают ответственные детали судовой арматуры, работающие при температуре до 300 °С, и гребные винты судов с металлическим корпусом.

В высоколегированной пятикомпонентной латуни ЛЦ23А6ЖЗМц2, несмотря на содержание в ней всего лишь 23 % Zn, основной структурной составляющей является β -фаза. Добавка железа, первично кристаллизующегося в виде частиц твердого раствора на основе железа, измельчает зерно β -фазы. Эта литейная латунь является наиболее прочной среди литейных латуней и используется для отливки высоконагруженных массивных червячных винтов и гаек нажимных винтов.

4.2. Микроструктура и свойства бронз

Бронзы — это сплавы меди, в которых основной добавкой является любой элемент, кроме цинка и никеля.

Бронзы подразделяются на оловянные и безоловянные и в каждой из этих групп — на обрабатываемые давлением и литейные (см. табл. 4.3).

В марке обрабатываемых давлением оловянных (ГОСТ 5017–2006) и безоловянных бронз (ГОСТ 18175–78) после букв «Бр» стоят буквенные обозначения названий легирующих элементов в порядке убывания их концентрации, а в конце марки в той же последовательности через тире указываются средние концентрации соответствующих элементов (например, БрАЖМц 10–3–1,5). В марке литейных оловянных (ГОСТ 613–79) и безоловянных бронз (ГОСТ 493–79) после каждого обозначения названия легирующего элемента указано его содержание. Если составы литейной и деформируемой бронз перекрываются, то в конце марки литейной бронзы ставят букву «Л» (например, БрА9ЖЗЛ).

Таблица 4.3

Составы и свойства некоторых бронз

Марка сплава	Содержание компонентов, %	Вид обработки	σ_b , МПа	δ , %
Оловянные бронзы, обрабатываемые давлением				
БрОФ6,5-0,15	Sn 6–7; P 0,1–0,25	Холодная прокатка	600	5
БрОЦС4-4-2,5	Sn 3–5; Zn 3–5; Pb 1,5–3,5	—"	550	5
Литейные оловянные бронзы				
БрО10Ф1	Sn 9–11; P 0,4–1,1	Литье в песчаную форму	220	3
БрО5Ц5С5	Sn 4–6; Zn 4–6; Pb 4–6	—"	160	6
БрОЗЦ7С5Н1	Sn 2,5–4,0; Zn 6,0–9,5; Pb 3–6; Ni 0,5–2,0	—"	180	8
Безоловянные бронзы, обрабатываемые давлением				
БрА7	Al 6–8	Холодная прокатка	550	5
БрАЖ9-4	Al 8–10; Fe 2–4	Горячее прессование	550	15
БрАЖМц10-3-1,5	Al 9–11; Fe 2–4; Mn 1–2	—"	600	12
БрАЖН10-4-4	Al 9,5–11; Fe 3,5–4,5; Ni 3,5–4,5	Горячее прессование Закалка 980 °С, Отпуск 400 °С 2 ч	640/НВ 200 HV 430	5
БрБ2	Be 1,8–2,1; Ni 0,2–0,5	Закалка и старение НТМО	1250 1350	3 2
Литейные безоловянные бронзы				
БрА9ЖЗЛ	Al 8,0–10,5; Fe 2–4	Литье в песчаную форму	400	10
БрА10ЖЗМц2	Al 9–11; Fe 2–4; Mn 1–3	—"	400	10
БрС30	Pb 27,0–31,0	Литье в кокиль	60	4

4.2.1. Оловянные бронзы

В промышленности применяются оловянные бронзы с содержанием олова не выше 12 %. Часть диаграммы системы медь-олово показана на рис. 4.10. Олово входит в α -раствор замещения на основе меди, обуславливая сильное упрочнение.

α — твердый раствор олова в меди. Растворимость олова в меди вначале (с понижением температуры) незначительно увеличивается, а затем резко падает.

β — промежуточная фаза, твердый раствор на базе электронного соединения Cu_5Sn с электронной концентрацией $3/2$. Имеет решетку центрированного куба.

δ — промежуточная фаза, твердый раствор на базе электронного соединения $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ с концентрацией $21/13$.

ϵ — промежуточная фаза, твердый раствор на базе электронного соединения Cu_3Sn с электронной концентрацией $7/4$. Имеет гексагональную решетку.

γ — промежуточная фаза, формула химического соединения и тип решетки не установлены.

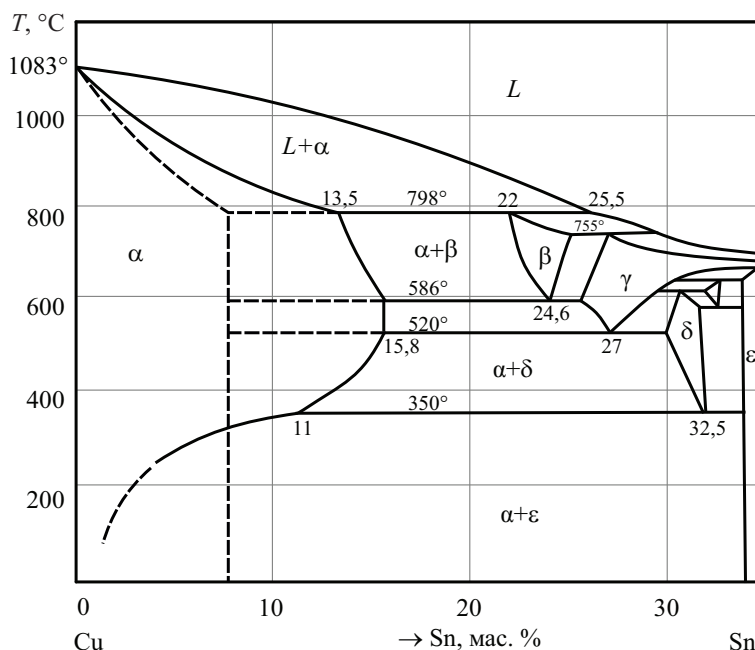


Рис. 4.10. Фазовая диаграмма системы Cu—Sn

Бронзы в литом состоянии после сравнительно быстрого охлаждения и в равновесном состоянии значительно отличаются по фазовому составу и структуре. На диаграмме состояния пунктирной линией показан предел растворимости олова в меди при условии ускоренного охлаждения сплавов. Эвтектоидного распада при температуре 350 °С (см. рис. 4.10) в реальных условиях охлаждения не происходит.

Промышленные бронзы в литом состоянии при содержании олова меньше 6 % имеют однофазную структуру α -твердого раствора (рис. 4.11, а). Дендритное строение объясняется большой склонностью этих сплавов к внутрикристаллической ликвации. Темные дендриты — α -твердый раствор, богатый медью, светлое поле — α -твердый раствор, богатый оловом.

Сплавы с содержанием олова больше 6 % состоят из двух фаз и двух структурных составляющих (рис. 4.11, б): α -твердого раствора и эвтектоида $\alpha + \delta$ ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$).

В рекристаллизованном состоянии микроструктура α -раствора олова в меди аналогична микроструктуре α -латуней (см. рис. 4.9, а).

С увеличением содержания олова в промышленных литых сплавах возрастает их прочность. Пластичность сначала несколько повышается (до 6 %), а затем резко понижается в связи с появлением δ -фазы.

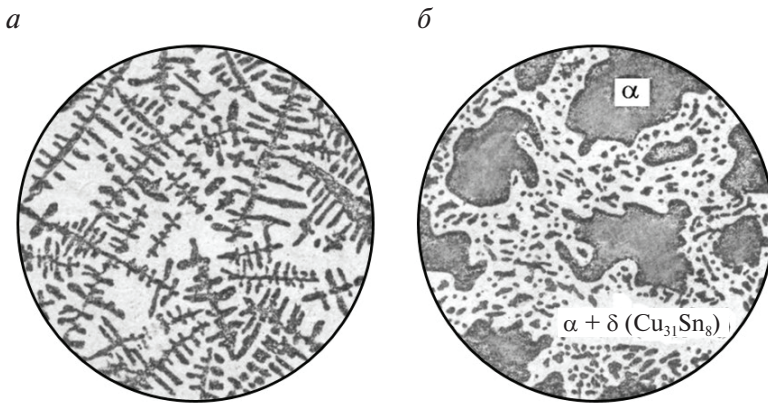


Рис. 4.11. Микроструктура литой оловянной бронзы:

а — с 5 % Sn; б — с 10 % Sn

Обрабатываемые давлением оловянные бронзы

Обрабатываемые давлением оловянные бронзы — это трех- и четырехкомпонентные сплавы. Кроме олова (4–8 %) они могут содержать фосфор, цинк и свинец. Добавка фосфора (до 0,4 %) входит

в α -раствор и образует частицы фосфида Cu_3P , повышая прочностные и антифрикционные свойства. Цинк (до 4 %) полностью входит в α -раствор и заменяет более дефицитное олово. Свинец практически нерастворим в α -фазе и образует включения, улучшающие обрабатываемость резанием и антифрикционные свойства. Таким образом, деформируемые оловянные бронзы или полностью однофазные, или содержат в виде включений небольшое количество второй фазы ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, Cu_3P).

Бронзу БрОФ6,5-0,15 производят главным образом в виде холоднокатаных лент, идущих на изготовление различных пружинных элементов приборов, а также силовых токоведущих пружинных контактов.

Бронзу БрОЦС4-4-2,5 производят в виде полос и лент, идущих на изготовление прокладок в подшипниках и втулок в автомобильной и других отраслях промышленности.

Литейные оловянные бронзы

Оловянные бронзы имеют самую низкую среди других медных сплавов усадку кристаллизации (линейная усадка при литье в землю 0,8 %) и поэтому низкую горячеломкость. Из-за малой усадки оловянные бронзы хорошо воспроизводят детали рельефа формы и резкие переходы сечения отливки.

В сочетании с коррозионной стойкостью в воздушной атмосфере и красновато-зеленоватым цветом оловянная бронза является незаменимым материалом для художественного литья. При взаимодействии с воздухом на бронзе образуется защитная пленка (патина), которая в зависимости от влажности и состава атмосферы, а также длительности пребывания в ней имеет разный состав и различные оттенки — от черного и коричневого до зеленого и синего. Современные художественные бронзы содержат до 10–15 % Sn и Zn и до 3 % Pb.

Лучшие колокольные бронзы являются двойными сплавами высокой чистоты, содержащими 18–22 % Sn. Звучание колокола определяется количеством δ -фазы ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) в бронзе.

В машиностроении в настоящее время используют литейные бронзы 11 марок (ГОСТ 613–79), содержащие от 3 до 10 % Sn. В сплавах с более высоким содержанием олова пластичность сильно понижена из-за хрупкости δ -фазы. Высокооловянные бронзы самые прочные и самые дефицитные. Цинк, входя в α -раствор, заменяет более дефицитное олово, но он является менее эффективным упрочнителем.

Бронза БрО10Ф1 благодаря высокому содержанию олова является наиболее прочной, а из-за значительного количества фосфида Cu_3P имеет высокие антифрикционные свойства. Эту бронзу используют только для отливки деталей ответственного назначения, например, венцов червячных шестерен.

Бронза БрО5Ц5С5 благодаря включениям свинца хорошо обрабатывается резанием и имеет высокие антифрикционные свойства: ее используют для отливки арматуры, антифрикционных деталей, вкладышей подшипников.

Бронзу БрО3Ц7С5Н1, обладающую повышенной коррозионной стойкостью, применяют для отливки арматуры, работающей в масле, пресной и морской воде.

Недостаток всех оловянных бронз — низкая гидравлическая плотность отливок из-за развитой усадочной пористости. Если литейная корка не удаляется при обработке резанием, то гидравлическая плотность детали получается большей.

4.2.2. Безоловянные бронзы

Безоловянные бронзы подразделяют по основному легирующему элементу на алюминиевые, свинцовые, бериллиевые и др.

Алюминиевые бронзы — наиболее многочисленная группа. В системе $\text{Cu}-\text{Al}$ (см. рис. 4.12) сплавы, содержащие $< 9,4\%$ Al, состоят из одной фазы — α -раствора замещения алюминия в меди. В литом и рекристаллизованном состояниях их микроструктура аналогична микроструктуре α -латуней (см. рис. 4.9, а). При более высокой концентрации алюминия в бронзе, кроме первичных α -кристаллов, содержится эвтектоид $\alpha + \gamma_2$, где γ_2 — соединение электронного типа (см. рис. 4.13).

По прочности и коррозионной стойкости алюминиевые бронзы превосходят оловянные. Однофазную двухкомпонентную бронзу БрА7 (см. табл. 4.3) производят в виде холоднокатаной ленты, идущей на изготовление упругих элементов, в частности скользящих контактов.

Наиболее широко используют алюминиевые бронзы БрА10, БрАЖ9–4 и БрАЖМц10–3–1,5, содержащие помимо α -раствора эвтектоид $\alpha + \gamma_2$. Эти бронзы, выпускаемые в виде горячедеформированных прутков и труб, обладают высокими прочностными свойствами, антифрикционностью и коррозионной стойкостью. Их используют для изготовления ответственных деталей в судостроении и тяжелом машиностроении — шестерен, втулок подшипников и др.

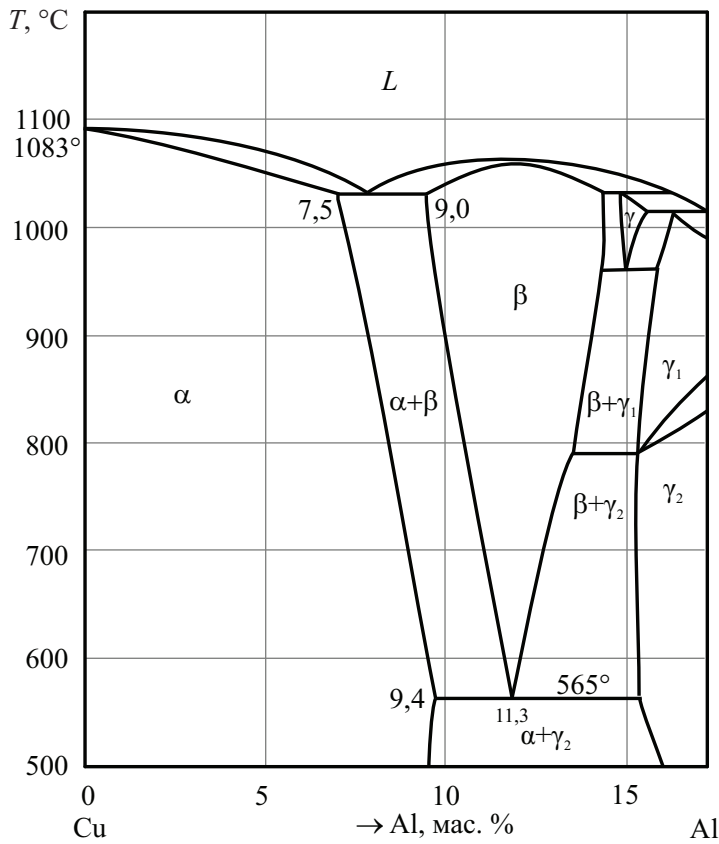


Рис. 4.12. Фазовая диаграмма системы Cu–Al (со стороны Cu)



Рис. 4.13. Микроструктура литой алюминиевой бронзы с 10 % Al

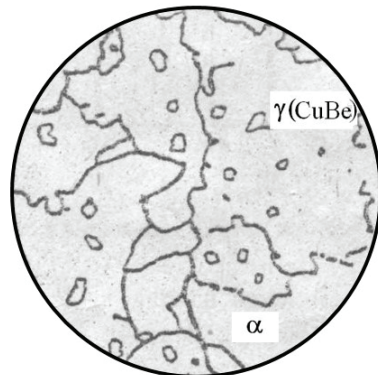


Рис. 4.14. Микроструктура закаленной и состаренной бериллиевой бронзы БрБ2,5

Бронза БрАЖН10-4-4 обладает наибольшей прочностью и твердостью среди алюминиевых бронз, так как упрочняется закалкой и отпуском. Особенность ее состоит в том, что при закалке с 980 °С β -фаза по мартенситному механизму превращается в β' -мартенсит. Во время отпуска при 400 °С, в течение 2 ч, мартенсит распадается на дисперсную эвтектоидную смесь ($\beta' \rightarrow \alpha + \gamma_2$), при этом выделяется еще одна дисперсная χ -фаза (Ni, Fe)Al — раствор железа в фазе NiAl. Используя разные температуры отпуска (400, 500 и 570 °С), можно варьировать твердость бронзы по Викерсу (HV) соответственно 430, 300 и 280, тогда как в прессованном состоянии ее твердость 200. Эта бронза, коррозионно-стойкая в атмосферных условиях, в пресной и морской воде, может работать при повышенных температурах. Она хорошо обрабатывается давлением в горячем состоянии. Ее применяют в разных машиностроительных отраслях для изготовления ответственных деталей (шестерни, клапаны, втулки и т. п.).

Бронзы близкого состава БрА10ЖЗЛ и БрА10ЖЗМц2 (см. табл. 4.3) применяют в качестве литейных. Первично кристаллизующиеся частицы твердого раствора на основе железа способствуют измельчению зерна. Марганец входит в α -раствор и повышает коррозионную стойкость.

Алюминиевые бронзы имеют узкий интервал кристаллизации, что способствует получению плотных отливок, но при этом возникает склонность к образованию концентрированных усадочных пустот. Эти бронзы применяют для отливки арматуры и антифрикционных деталей, отличающихся повышенной прочностью (данные табл. 4.3 показывают, что отливки из алюминиевых бронз намного прочнее, чем из оловянных).

Свинцовую бронзу БрС30 — двойной сплав Cu — 30 % Pb (см. рис. 4.2) — применяют для заливки вкладышей подшипников. В этой бронзе мягкие включения свинца распределены в более прочной и высокотеплопроводной медной матрице. Высокая теплопроводность бронзы БрС30 облегчает условия работы подшипника при больших удельных давлениях и высоком числе оборотов, когда при трении выделяется много теплоты. Недостаток сплава — склонность к ликвации по плотности. Для ее предотвращения необходимо ускоренное охлаждение при заливке вкладыша.

подавляющее большинство алюминиевых бронз — и деформируемых, и литейных, кроме бронзы БрАЖН10-4-4, — термически неустойчивы.

прочняемые, их используют без какой-либо термообработки или подвергают только отжигу.

Классический представитель термически упрочняемых бронз — бериллиевая бронза БрБ2 (см. табл. 4.3). По составу она близка к точке предельной растворимости бериллия в меди при перитектической температуре (рис. 4.15).

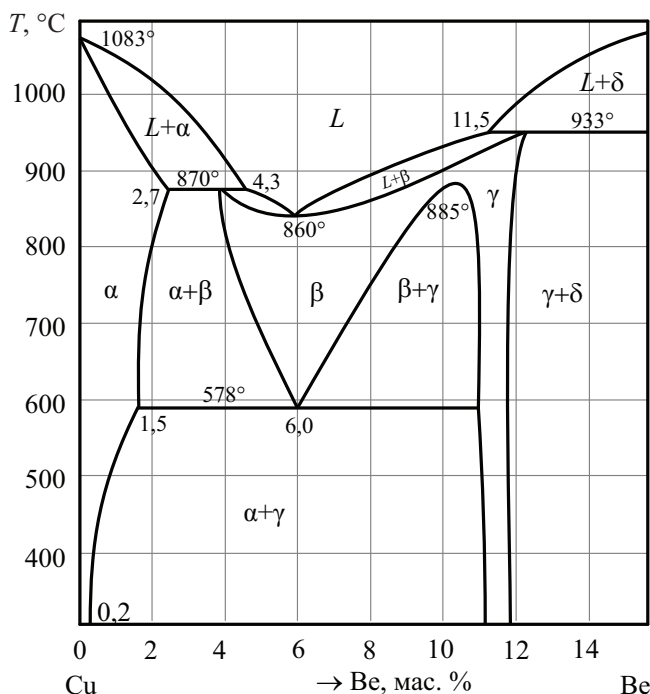


Рис. 4.15. Фазовая диаграмма Cu–Be (со стороны Cu)

С понижением температуры растворимость бериллия в меди резко падает. Бронзу БрБ2 закалывают с 780°C в воде и подвергают старению при 320°C 2–5 ч. При старении из пересыщенного α -раствора сначала выделяются моноатомные дискообразные зоны Гинье — Престона диаметром ~ 2 нм, затем они превращаются в пластинки размерами 5–10 нм дисперсных частиц метастабильной полукоррентной фазы γ -состава CuBe (см. рис. 4.14), что и приводит к сильному упрочнению. Для получения высокой прочности, необходимой искробезопасному инструменту, подшипникам гироскопов и тому подобным достаточно 2 ч старения. Характеристики упругости этой бронзы — предел упругости с малым допуском, релаксационная стойкость и др. — достига-

ют своих наивысших значений только после 4–5 ч старения. У состаренной бериллиевой бронзы предел упругости после НТМО (холодная деформация на 40 % между закалкой и старением) может достигать рекордного для медных сплавов уровня ($\sigma_{0,005} = 1150$ МПа), поэтому ее широко используют для изготовления разнообразных упругих элементов. Высокие характеристики упругости бериллиевых бронз сочетаются с довольно высокой электропроводностью, которая составляет ~ 23 % от Cu марки М1, поэтому у этой бронзы нет конкурентов для изготовления токоведущих контактов. Недостатки бронзы БрБ2 — это высокая стоимость бериллия и высокая токсичность паров бериллия, что требует соответствующей техники безопасности при плавке. В промышленных марках бериллиевых бронз содержание бериллия варьируется от 1,7 до 2,5 %. Кроме того, всегда присутствует 0,2–0,5 % Ni для снижения критической скорости закалки и 0,1–0,3 % Ti, понижающего (как и Ni) склонность этих бронз к прерывистому распаду на границах зерен, из-за которого пластичность бронз понижена.

4.3. Медно-никелевые сплавы

Медно-никелевыми называют сплавы на основе меди, для которых легирующим элементом, определяющим основные свойства сплава, является никель.

Медь с никелем образует непрерывный ряд твердых растворов. Добавка никеля к меди увеличивает твердость, прочность и повышает коррозионную стойкость во многих средах. Медно-никелевые сплавы подразделяют на коррозионно-стойкие и электротехнические. При добавлении никеля к меди удельное электросопротивление растет и при содержании 50 % Ni становится в ~ 30 раз больше электросопротивления меди. При этом термический коэффициент электросопротивления в области 40–43 % Ni снижается практически до нуля, а термоЭДС в паре с медью в той же области составов достигает ~ 40 мкВ/град. Такое влияние никеля на свойства меди стало основой материалов для термопар, для реостатов и резисторов с высоким и стабильным электросопротивлением.

К коррозионно-стойким относятся однофазные сплавы — мельхиор и нейзильбер (см. табл. 4.4). Мельхиор МН19 имеет серый цвет,

напоминающий никель, его применяют для изготовления медицинского инструмента, разменной монеты и в судостроении. Нейзильбер МНЦ15-20 имеет теплый желтовато-серебристый цвет, близкий к цвету серебра (нем. *Neusilber* — новое серебро), хорошо обрабатывается давлением в холодном состоянии. Из него изготавливают столовые приборы и художественные изделия (в торговле их некорректно называют мельхиоровыми). Цинк полностью входит в твердый раствор, и нейзильбер можно классифицировать как никелевую α -латунь.

К электротехническим медно-никелевым сплавам относятся константан, копель и манганин (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Состав и свойства медно-никелевых сплавов

Марка и наименование сплава	Химический состав, %	Состояние	ρ , мкОм·м	$\alpha \cdot 10^{-6}^*$, К ⁻¹	σ_b , МПа	δ , %
МН19 Мельхиор	18–20 Ni-Co	Мягкое Твердое	0,287	—	350 550	35–40 3–5
МНЦ15–20 Нейзильбер	13,5–15 Ni 18–22 Zn	Мягкое Твердое	0,26	—	400 625	35–45 2–9
МНМц40-1,5 Константан	39–41 Ni 1–2 Mn	Мягкое	0,465	0,2	400	15
МНМц43-0,5 Копель	42,5–44,0 Ni 0,1–1,0 Mn	Мягкое	0,47	–1,4	400	20
МНМц3-12 Манганин	11,3–13,5 Mn 2,5–3,5 Ni	Мягкое	0,47	0,3	420	15
МНА6-1,5 Куниаль Б	5,5–6,5 Ni 1,2–1,8 Al	Мягкое Закалка 900 °С, старение 500 °С	—	—	390 700	28–40 4–7
МНА13-3 Куниаль А	12–15 Ni 2,3–3,0 Al	Мягкое Закалка 900 °С, старение 500 °С	—	—	420 900	10–15 7
МНАХМц 20-4-3-4 Камелон	18–22 Ni 3,8–4,2 Al 2,7–3,1 Cr 3,8–4,2 Mn	Закалка 900 °С, хол. деф. 40 %, старение 500 °С	0,35	—	1500 $\sigma_{0,005} = 1100$	1,5

* $\alpha \cdot 10^{-6}$ — термический коэффициент электросопротивления в интервале 20–100 °С.

Константан имеет высокое электросопротивление и, что особенно ценно и отмечено в названии, почти нулевой термический коэффи-

коэффициент электросопротивления. Это обеспечивает постоянство его электросопротивления при разогреве приборов джоулевым теплом. Его используют для изготовления резисторов, реостатов, которые могут разогреваться, а высокая термоЭДС его в паре с медью не мешает их работе. Константан обладает высоким коэффициентом тензочувствительности (> 2), который определяется отношением изменения относительного электросопротивления к относительной деформации:

$$S = \frac{\Delta R / R}{\Delta L / L}.$$

В связи с этим из тонкой проволоки или фольги константана производят тензометрические датчики для измерения усилий, напряжений, перемещений и/или деформаций.

Копель близок по составу и свойствам к константану и используется для отрицательных электродов в термопарах медь-копель, хромель-копель и др. Константан иногда также используют в термопарах.

Манганин (Cu—Mn—Ni), у которого основной компонент в твердом растворе марганец, характеризуется сочетанием примерно такого же электросопротивления, как у константана, низкого термического коэффициента электросопротивления и очень малой термоЭДС (0,2 мкВ/град) в паре с медью, что позволяет широко его применять в электроизмерительных приборах, образцовых катушках сопротивления, шунтах и т. п. В электрических цепях приборов, где соединения выполнены из медного провода, при разогревах джоулевым теплом в контактах меди с манганиновыми резисторами практически не возникают паразитные термоЭДС.

Система Cu—Ni—Al из-за переменной растворимости компонентов с повышением температуры послужила основой для разработки ряда термически упрочняемых сплавов.

Сплавы под названием *куниали* типа А (МНА13-3) и Б (МНА6-1,5) характеризуются способностью к термическому упрочнению. Обработка по режиму (закалка с 900—1000 °С, холодная деформация на 25 %, старение при 500 °С) обеспечивает предел прочности $\sigma_b = 800\text{--}900$ МПа, $\delta = 5\text{--}10$ %. Куниаль типа А используется в деталях повышенной прочности и коррозионной стойкости. Куниаль типа Б не имеет аналога за рубежом, применяется для пружин ответственного назначения в различных областях техники. Куниали имеют высокие механические свойства, коррозионную стойкость, удовлетворительно обрабатываются давлением в горячем и холодном состояниях. Упрочнители в них — фазы θ -Ni₃Al и β -NiAl. Куниали не склонны к хладноломко-

сти, с понижением температуры до отрицательной их прочность и пластичность растут.

На базе той же системы Cu—Ni—Al в России разработан ряд сплавов взамен бериллиевых бронз. Например, сплав под названием *каamelон*, содержащий 20 % Ni, 4 % Al, 3 % Cr, 4 % Mn, также имеет два главных упрочнителя — Ni_3Al и NiAl . В фазе Ni_3Al часть атомов может заменяться на медь; марганец упрочняет твердый раствор. Хром формирует фазу, которая полностью не растворяется, зато сохраняет зерно мелким (20 мкм) при нагреве под закалку (800–980 °C). В результате НТМО (40 % деформации после закалки) *каamelон* имеет предел прочности $\sigma_{\text{в}} = 1500$ МПа, $\sigma_{0,005} = 1100$ МПа, удлинение $\delta = 1,5$ %, твердость 420 HV, циклическую стойкость до разрушения $N = 20 \cdot 10^4$ при нагрузке 600 МПа, но электросопротивление $\rho = 0,35$ мкОм·м. Бериллиевая бронза БрБ2 имеет $\sigma_{0,005} = 1150$ МПа, $N = 7 \cdot 10^4$ и $\rho = 0,35$ мкОм·м. Поэтому *каamelон* может использоваться как пружинный материал взамен бериллиевых бронз, но не для токопроводящих пружин.

Глава 5.

Благородные металлы и сплавы на их основе

Благородные металлы серебро (Ag), золото (Au) и металлы платиновой группы — рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir), платина (Pt). Некоторые источники относят в этот список так же и ртуть (Hg). Основным достоинством этих металлов по сравнению с другими металлами является их высокая химическая устойчивость в различных средах и в первую очередь в отношении образования кислородных соединений, обусловленная высоким электрохимическим потенциалом. Именно поэтому данные металлы и получили свое название.

Практическое применение находят как чистые металлы — золото, серебро, платина, так и их сплавы, несмотря на относительно малое распространение их в природе и сравнительно высокую стоимость. Благородные металлы и сплавы на их основе обладают разнообразием физико-химических и механических свойств, а также особыми свойствами (химическая устойчивость, сопротивление коррозии и электрокоррозии, тепло- и электропроводность, катализ, отражательная способность, магнитный гистерезис, термоэлектродвижущая сила и др.).

В металлургии золота большую роль играют сплавы золота с ртутью, в металлургии серебра — сплавы серебра со свинцом и тройные сплавы: серебро — свинец — цинк.

Из благородных металлов и сплавов на их основе изготавливают припои, электроконтакты, термосопротивления, термопары, фильтры для искусственного волокна, постоянные электромагниты, потенциометры, нагреватели лабораторных печей, химическую посуду, медицинский инструмент, зубные протезы, катализаторы, ювелирные, наградные и другие изделия промышленного и бытового назначения.

Все благородные металлы (кроме золота и серебра) имеют высокую температуру плавления, высокий удельный вес, не имеют аллотропических превращений (кроме родия — Rh), очень пластичны (кроме родия — Rh и осмия — Os).

Большинство благородных металлов образуют друг с другом однородные твердые растворы, которые в отдельных случаях устойчивы вплоть до низких температур (Ag—Au), в иных случаях распадаются при охлаждении с образованием металлических соединений (Cu_2Au , CuAu , Au_2Hg , CuHg_2 , TiAg , CuZn_3 , AgZn_3 , AgCd_3 , AgMg_3 , Ag_5Al_3 и др.) или переходят в упорядоченное состояние (Cu—Pt, Cu—Au).

Благородные металлы в порядке возрастания химической устойчивости в различных средах (табл. 5.1) могут быть расположены в следующем порядке: серебро, палладий и осмий (наименее устойчивы) и иридий (наиболее устойчив).

Таблица 5.1

Благородные металлы в порядке возрастания химической устойчивости в различных средах

Металл	Тип кристаллической решетки	Плотность, кг/м ³	Температура плавления, °С	Твердость НВ	Температура окисления на воздухе, °С
Ru	Г12	12200	2450	2000	100
Rh	К12	12400	1960	550	600
Pd	К12	12200	1550	300	600—800
Ag	К12	10600	960,5	200	Не окисляется
Os	Г12	22500	2700	3500	Комнатной
Ir	К12	22400	2443	1600	600—700
Pt	К12	21600	1769	300	Не окисляется
Au	К12	1960	1063	180	Не окисляется

Все благородные металлы (серебро, золото, рутений, родий, палладий, иридий, осмий и платина) в настоящее время считаются мономорфными.

5.1. Золото

Золото — металл желтого цвета, кристаллическая ГЦК решетка с периодом $a = 0,40786$ нм, полиморфизмом не обладает. Плавится при температуре 1063 °С (табл. 5.1), плотность при 20 °С равна 19320 кг/м³.

Прочностные характеристики чистого золота имеют не высокие значения: $\sigma_{0,2} = 10\text{--}25$ МПа; $\sigma_b = 120\text{--}130$ МПа; $HV = 220\text{--}250$. Воздействие холодной пластической деформацией позволяет увеличить прочностные характеристики Au приблизительно в 2 раза. Из 1 грамма золота можно вытянуть проволоку длиной около 1 км или изготовить фольгу толщиной 0,0001 мм, которая в проходящем свете приобретает зеленоватый оттенок.

Золото быстро корродирует в растворах I, Br, KCN, кроме того, хорошо растворяется в ртути, образуя амальгаму.

Наиболее вредными примесями в золоте являются Pb, Te и Bi. Свинец практически не растворим в золоте и образует с ним химические соединения Au_3Pb и $AuPb_2$, которые резко снижают пластические свойства. При содержании Pb в золоте, не превышающем 0,005 %, приводит к выделению соединений по границам зерен. Теллур также практически не растворим в золоте и при содержании его не более чем 0,01 %, выделяется по границам зерен и оказывает вредное влияние на обрабатываемость золота и сплавов на его основе. Висмут в небольшом количестве, не превышающем 0,001 %, приводит к охрупчиванию, несмотря на ограниченную его растворимость в золоте. Кроме того, Sb, Fe, Sn, Si неблагоприятно влияют на технологические свойства Au, и их процентное содержание строго лимитировано.

Все примеси снижают электропроводность и коррозионную стойкость золота и сплавов на его основе. Данное обстоятельство особенно важно для микроэлектроники.

Золото характеризуется высокой отражающей способностью в середине видимой части спектра, достигая коэффициента отражения $R = 98\%$ (см. рис. 5.1), который сохраняет высокие значения и в инфракрасной области (ИК). Такой характер спектра отражения объясняет насыщенный цвет золота и является основанием того, что металл используется для экранирования космических аппаратов и оптики от ИК излучения, а также для защиты от действия радиоактивных источников.

Оптические свойства золота интересны, т. к. дают разнообразные цветовые композиции. Как было отмечено, золото обладает золотисто-желтым цветом и сильным металлическим блеском. В дисперсном состоянии в проходящем свете — зеленоватый цвет, в виде тончайших листков в проходящем свете — зеленоватый или голубовато-зеленоватый, в расплавленном состоянии — зеленый, пары золота зеленовато-желтого цвета.

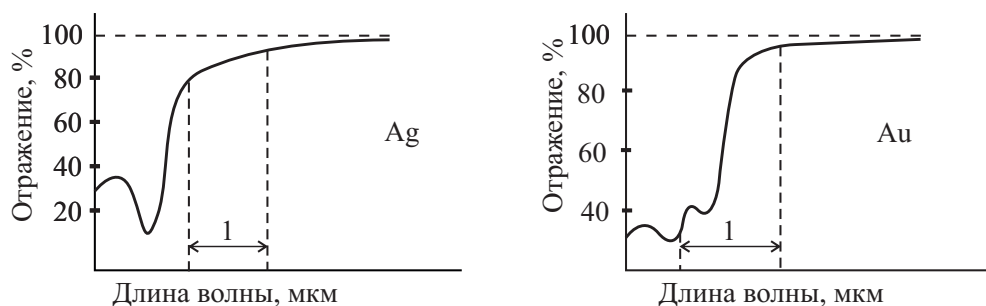


Рис. 5.1 Отражательная способность серебра и золота:

1 — видимая часть спектра

Золото дает со многими металлами химические соединения, обладающие различной окраской. Соединения AuAl_2 (78,5 % Au и 21,5 % Al) имеют фиолетово-пурпурный цвет, AuZn_2 — синий цвет, Au_2Na — светло-желтый, AuK — оливково-зеленый цвет, Au_2K — фиолетовый цвет. С рублием золото образует аурид Au_2Rb темно-зеленого цвета.

Чтобы ювелирные изделия служили дольше, лучше блестели и сопротивлялись царапинам, к золоту с давних времен добавляли другие металлы — серебро, медь, цинк и т. д., называемые лигатурой. В зависимости от качества и количества добавок цвет золота меняется от белого до черного, но золото при этом остается золотом.

Известно, что сплавы серебра с медью имеют серебристо-белый цвет и сильный блеск. С увеличением количества меди цвет сплавов переходит к желтому (70 % Ag) от темного к бледно-красному (50 % Ag), затем к красному (30 % Ag) (рис. 5.2).

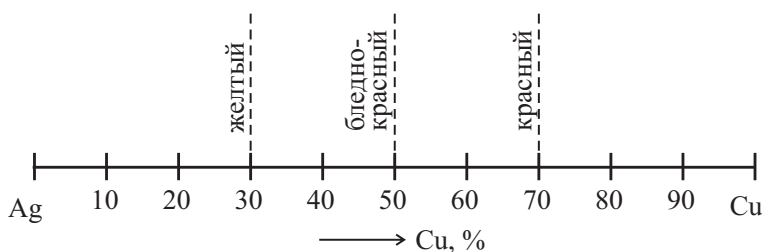


Рис. 5.2. Изменение цвета сплавов серебро-медь

В сплавах золото-серебро-медь цвет изменяется постепенно от золотисто-желтого (золото) до серебристо-белого (серебро) и красного

(медь); от ярко-красного (золото с медью) до светло-зеленого (золото с серебром) (рис. 5.3).

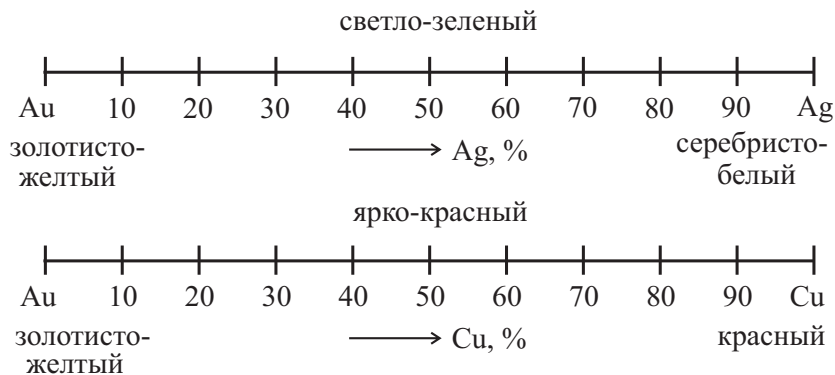


Рис. 5.3. Изменение цвета сплавов золото-серебро-медь

Добавка до 12 % палладия (или равноценное по объему количество платины) в золото и золотые сплавы (в том числе с медью) уничтожает практически полностью специфический для золота (и меди) цвет, придавая им оттенок, характерный для платиновых металлов (рис. 5.4).

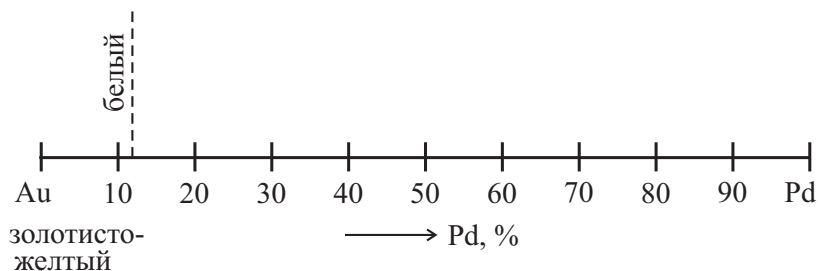


Рис. 5.4. Изменение цвета сплавов золото-палладий

Золото растворяется в «царской водке» (смеси концентрированных кислот HCl и HNO_3) и растворе цианистого калия, быстро разрушается в горячих смесях серной и азотной кислот и серной кислоты с окислами тяжелых металлов. Золото частично растворяется при кипячении в азотной кислоте и выше 250°C в присутствии кислорода в серной кислоте. Чистое золото стойко в кислороде, сере, сернистом ангидриде и селене.

Золото, химически восстановленное из разных растворов, имеет различный вид и цвет (черное золото, коричневое золото и т. п.). Раз-

личные виды золота могут быть получены восстановлением сернистой кислоты хлорного, хлористого, бромного, бромистого или йодистого золота. Черное золото можно получить растворением золота в амальгаме натрия под водой с последующим подкислением соляной кислотой. Коричневое золото хорошо растворяется в азотной и соляной кислотах. При растворении в горячей соляной кислоте и последующим охлаждении образуются кристаллы обычного золота.

О количестве примесей в золотом сплаве можно судить по клейму, обозначающему пробу. Чаще всего в ювелирном производстве используется золото 585 пробы. Это индекс метрической системы определения пробы драгоценного металла, принятой в России. Он означает процентное содержание благородного металла в 1000 частей сплава. Если на золотом изделии стоит проба 750, это означает, что сплав содержит 75 % чистого золота и 25 % лигатуры. В металлах с указанной пробой соотношение серебра и меди может быть разное. В 585 пробе соотношение Cu и Ag около 1:1 отнимает цвет золота.

В метрической системе применяются следующие пробы: 1000, 958, 900, 750, 585, 500, 375, 333. Из них ювелирными считаются 750, 585, 375. Изделия из золота с пробой ниже 375 относятся к бижутерии. Из золота 900 пробы раньше делали зубные протезы. Во многих странах Европы и в США используется другая — каратная система определения проб. Ювелирные изделия бывают в 6,8,10,12,14 и 18 каратов. Самая распространенная — 14-каратная проба соответствует нашей 585-й метрической пробе (табл. 5.2). К сведению: один карат равен 0,2 грамма.

Таблица 5.2

Данные соответствия метрической, каратной и золотниковой проб

Метрическая проба	Золотниковая проба	Каратная проба
583/585	56	14
750	72	18
958	95	23

Карат — главная ювелирная метрическая единица — получила название в честь семян тропического дерева цератонии: эти семена не меняют своего веса при высыхании, в старину их использовали для взвешивания драгоценных камней и золота.

Антикварные изделия, выпущенные в России до 1926 года, тоже маркировались не так, как сегодня, а по золотниковой системе, в ко-

торой индекс пробы означает количество золотников в фунте (453,6 г.) металла. Например, золотой сплав 56 пробы contained 56 золотников чистого золота и 40 золотников других металлов, а один фунт был равен 96 золотникам. Эта проба в 56 золотников была самой популярной и тоже соответствует 585-й пробе золота.

Первичное золото выпускается в виде слитков (ГОСТ 28058—89). В зависимости от чистоты рафинированное золото выпускается 4 марок (табл. 5.3)

Таблица 5.3

Маркировка рафинированного золота

Показатели	Значения			
Марка	ЗлА-1П*	ЗлА-1	ЗлА-2	ЗлА-3
Au, %, не менее	99,99	99,99	99,98	99,95

*Au марки ЗлА-1П обладает повышенной чистотой по Pt, Pd, Cu и др.

Вес золотого слитка составляет 1150—1300 г. Слиток предназначен для производства сплавов, банковского хранения и межгосударственных расчетов.

Деформированные полуфабрикаты, полученные из литых заготовок, могут быть использованы как проводники в виде микропровода диаметром 10—60 мкм; в виде покрытий на стекле, керамике, кварце; в электронных устройствах; в виде элементов полупроводников и в микросхемах.

Ленты, фольга, полосы используются в качестве коррозионно-стойких, защитных покрытий (стенки химических реакторов, куполов культовых сооружений). Трубки применяются для перекачки жидкостей в дозирующих устройствах и т. д. Из золота также изготавливают анодные пластины.

По ГОСТ 6835—2002 определяются марки золота и его сплавов технического назначения. Наименование марок сплавов на основе золота состоит из букв, обозначающих компоненты сплава: Зл — золото, Ср — серебро, Пл — платина, Пд — палладий, М — медь, Ц — цинк, Н — никель. Следующие за буквами цифры указывают номинальное содержание компонентов благородных металлов в сплаве в процентах. Например, сплав ЗлСрМ58,5—20 содержит 58,2—25,8 % Au; 19,5—20 % Ag и остальное Cu.

ГОСТ 30649—99 устанавливает марки золота и сплавов на основе благородных металлов, применяемых для изготовления ювелирных,

ритуально-обрядовых и др. изделий бытового назначения. В стандарте наименование марки сплавов состоит из букв, обозначающих компоненты сплава и цифр, указывающих номинальное содержание легирующих элементов в тысячных долях (пробы), если компонент — благородный металл, и в процентах, если компонент не благородный металл. Например, сплав ЗлСрНЦМ-585—80—8,2—2,5 содержит 58,5—59 % Au, 7,5—8,5 % Ag, 8,2 % Ni, 2,5 % Zn и остальное — Cu.

Золото в чистом виде применяется в относительно небольших количествах в медицине, для покрытий и различных контактов. Температуру плавления золота принимают за постоянную точку при градуировании пирометров. Температура плавления золота является высшей точкой температурной шкалы, точно проверенной и установленной экспериментально. Это связано с тем, что золото может быть получено весьма высокой чистоты, при плавлении не загрязняется окислами и не изменяет температуру кристаллизации.

Основная часть потребляемого в промышленности и в быту золота используется в виде сплавов. Наиболее широкое применение имеют золотые сплавы в ювелирной промышленности: двойные и тройные сплавы с медью и серебром, а также с добавками платины, палладия, цинка, олова и др.

Сплавы золота — медь — серебро — платина и золото — серебро — кадмий — цинк применяют в зубопротезной практике. Золотые сплавы используют для изготовления электротехнических контактов, обмоток сопротивления потенциометров, фильер для стекловолокна.

Ювелирных изделий из чистого золота не бывает, т. к. оно мягкое, легко царапается и совершенно теряет товарный вид.

5.2. Серебро

Серебро — металл белого цвета, кристаллическая решетка ГЦК (см. табл. 5.1), параметр решетки $a = 0,40779$ нм. Температура плавления серебра — $960\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность — 1050 кг/м^3 при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Серебро легко растворяется в концентрированной азотной и нагретой серной кислотах. Действие азотной кислоты усиливается с повышением температуры. Серебро имеет повышенную стойкость в холодных растворах органических кислот, не загрязняет и не изменяет

окраски фенола, фруктовых соков, эфирных масел, вина и многих фармацевтических препаратов.

Ионы серебра (так называемая серебряная вода) имеют сильное бактерицидное действие. Тускнение и потеря отражательной способности серебра на воздухе связаны с присутствием сернистых соединений (наряду с влагой и кислородом) и образованием пленки Ag_2S .

В чистом виде применяется в качестве покрытия столовых приборов, контактов и некоторых изделий химической промышленности. Значительное количество серебра расходуется на производство светочувствительной пленки и бумаги. Основная часть серебра используется в виде сплавов. В качестве материала для серебряных монет употребляются сплавы серебра с медью. В ювелирном производстве применяются сплавы золота и серебра с медью для повышения твердости сплавов и одновременно удешевления их. Известно, что серебряные украшения быстро темнеют вследствие окисления. В настоящее время производят серебро с покрытием очень тонким слоем родия, при этом цвет и блеск серебра сохраняется.

При добавлении в бронзу небольшого количества серебра при литье колоколов усиливается мелодическая составляющая звона.

Сплавы на основе серебра маркируют так же, как и сплавы на основе золота. Сплавы технического назначения на серебряной основе обозначают буквами и следующими за ними цифрами, показывающими номинальное содержание легирующего элемента в процентах. Например: $\text{CrPd}20-80$, $\text{CrPdM}50-30$ ($\text{Ag} = 50\%$, $\text{Pd} = 30\%$, $\text{Cu} = 20\%$).

Сплавы на основе серебра, используемые для бытовых и ювелирных изделий, маркируются буквами и цифрами в долях (пробах), если легирующим элементом является благородный металл, и в процентах, если легирующий элемент не благородный металл. Например, сплав $\text{CrM}875$ содержит $87,5\%$ Ag , остальное медь.

5.3. Платина

Платина — белый блестящий металл. Кристаллическая решетка ГЦК с параметром решетки $a = 0,39160$ нм. Плавится при температуре 1769°C , плотность при 20°C составляет 21500 кг/м³.

Платина (от исп. *plata* — «серебришко») является редким металлом и ее мировые запасы весьма ограничены. При этом потребность в ней с каждым годом увеличивается вдвое.

С точки зрения химических и электрохимических свойств платина в соединениях двух- и четырехвалентна. Электродный потенциал в кислом растворе $\text{Pt} \leftrightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$ равен при 25°C $+1,2\text{ В}$. Величина электрохимического эквивалента четырехвалентной платины равна $1,821\text{ г/А}\cdot\text{г}$.

Платина весьма устойчива к действию различных химически активных веществ. При нагревании на воздухе платина не изменяется. Газы, содержащие углерод (метан, этилен, окись углерода), не воздействуют на платину. При нагревании платины в атмосфере аммиака она чернеет вследствие отложения на поверхности платиновой черни.

Платина в компактном виде (проволока, листы, лента) в виде черни и в коллоидном состоянии является достаточно активным катализатором ряда химических реакций. Не снижает ее каталитического действия добавка никеля, а вот кобальт, алюминий и висмут значительно уменьшают. Добавка меди, серебра, олова и железа полностью уничтожает это действие.

Платиновая чернь при нагревании до $700\text{--}800^\circ\text{C}$ переходит в губчатую платину, она активно поглощает водород и при нагревании на воздухе загорается.

При сплавлении платины в небольших дозах с золотом и серебром не изменяется цвет основного металла.

Чистая платина используется:

- 1) для изготовления платиновой посуды, сеток и катодов для электролиза, филер, проволок для обмотки печей электросопротивления и термопар, проволок для термометров сопротивления;
- 2) в химической промышленности (платиновая чернь, губчатая платина, коллоидная платина и т. п.) в качестве катализатора при производстве серной и азотной кислот, в окислении аммиака, при изготовлении некоторых витаминов, в реакциях дегидрогенизации спиртов, гидрогенизации, восстановлении и т. п.;
- 3) для платинирования и плакирования различной химической посуды и резервуаров, ювелирных изделий в целях повышения химической стойкости;
- 4) в ювелирной промышленности со времен Древнего Египта. Чистая, редкая, вечная — этими эпитетами награждают один из самых необычных драгоценных металлов — платину.

Современные дорогие автомобили оснащаются глушителями с платиновыми катализаторами, обезвреживающими выхлопные газы. При этом единственными надежными катализаторами, известными на сегодняшний день, являются платина и палладий (Pd).

Более разнообразно и широко применяется платина в сплавах. Например, в пирометрии в паре с чистой платиной применяются сплавы с 10 % родия (Rh) или иридия (Ir). Сплавы платины с иридием, имеющие повышенную твердость, применяются для фильер в производстве искусственного шелка.

Кроме того, сплавы на основе платины применяются:

- 1) в электропромышленности для изготовления контактов, вакуумных приборов, электропечей сопротивления, электродов, проволоки для термопар и пирометрических приборов, в химической промышленности в качестве катализатора, для изготовления химической посуды и различной аппаратуры, фильтров, сеток;
- 2) в медицинской промышленности и зубоврачебном деле для изготовления игл, шприцев, коронок, мостов, крючков и т. п.

Количество платины в сплавах колеблется в широких пределах. В качестве других добавок служат металлы платиновой группы (особенно иридий (Ir), родий (Rh) и палладий (Pd), золото (Au), серебро (Ag), медь (Cu), кадмий (Cd), никель (Ni) и др.

Сплавы платины с железом (Fe) и кобальтом (Co) в области упорядочения имеют высокую коэрцитивную силу и остаточную индукцию, которые зависят от режима обработки. Сплавы с максимальной коэрцитивной силой, как магнитожесткие, применяются для изготовления постоянных магнитов точных и малогабаритных измерительных приборов.

В сплавах платины с 40–50 % железа наблюдается отрицательный температурный коэффициент расширения, поэтому они используются для часовых волосков и точных измерительных приборов.

Сплав 90 % Pt и 10 % Rh применяется как материал для термопар (один электрод из этого сплава, другой — из чистой платины). Из-за большой электродвижущей силы и высокой окалиностойкости такая термопара может работать до 1700 °С.

В прецизионных измерительных и автоматических управляемых приборах имеются потенциометры с обмоткой из благородных сплавов (например, проволока из сплава платины с 25 % иридия или сплава платины с 30–40 % серебра и др.).

Для электрических контактов различных ответственных аппаратов используют сплавы благородных металлов из-за их большой стойкости против испарения и окисления (сплавы Pt + Ir, Pt + W, Pd + Ag и др.)

Высокой твердостью и износостойкостью в сочетании с очень высокой коррозионной стойкостью обладает сплав Os—Ir (осмий-иридий). Из него делают опорные точки различных измерительных инструментов, иглы компасов, наконечники перьев автоматических ручек.

Первичную платину согласно ГОСТ 12341–81 маркируют ПЛА. Сплавы на основе платины маркируют следующим образом: буквенное обозначение легирующих элементов Pd — Пд; Rh — Рд; Ir — И; Ru — Ру и цифры, обозначающие процентное содержание этих легирующих элементов. Например, ПлПдРдРу20–10–1,5 Pd = 20 %, Rh = 10 %, Ru = 1,5 %, остальное Pt.

Механические свойства благородных металлов приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Механические свойства благородных металлов

Показатели	Ag	Au	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Модуль упругости, МПа	—	—	42000	28000	112000	56700	53000	—
Коэффициент пуансона	0,37	0,42	—	—	0,399	—	—	0,39
Модуль сдвига, МПа	2680	2850	—	—	4610	—	—	6220
Коэффициент сжимаемости холоднодеформированного металла $K \cdot 10^6$, МПа	0,987	0,577	0,342	0,3606	0,519	—	0,30	0,360
Предел пропорциональности металла, МПа	—	—	—	—	220	—	—	180
Предел текучести металла, МПа, литого холоднодеформированного отожженного	35 310 55	210 30	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	37 185 14–38

Влияние легирования платиноидами на твердость платины показано на рис. 5.5. Влияние легирующих элементов на твердость палладия приведено на рис. 5.6. Механические свойства благородных металлов в зависимости от температуры нагрева приведены на рис. 5.7.

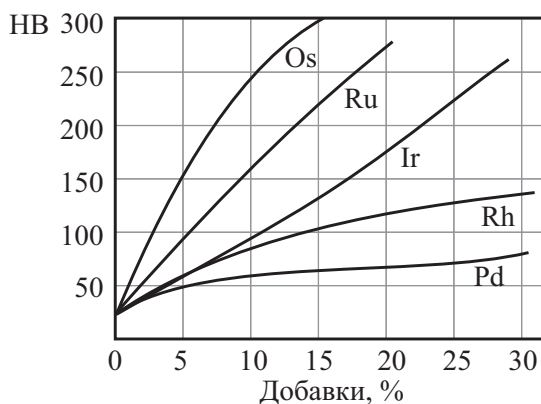


Рис. 5.5. Влияние легирования платиноидами на твердость платины

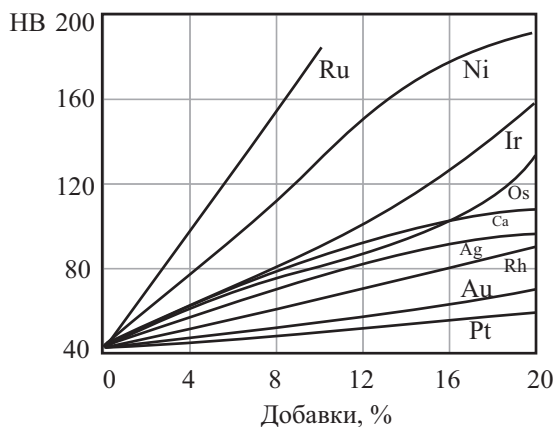
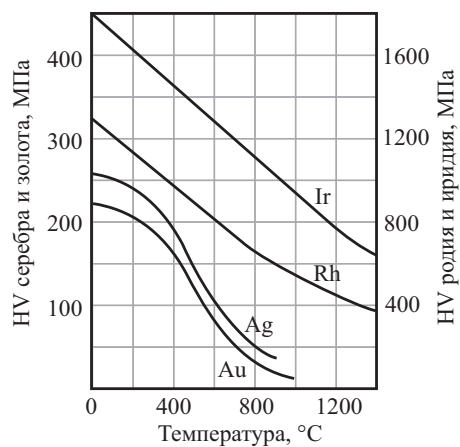


Рис. 5.6. Влияние легирующих элементов на твердость палладия

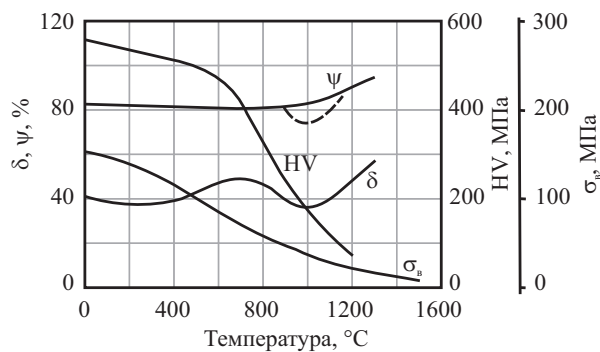
5.4. Обработка и ее влияние на свойства благородных металлов

Изделия из благородных металлов различного назначения получают путем обработки давлением — прокатки, прессования, волочения, свободнойковки, объемной и листовой штамповки. Пластическая деформация позволяет получать различную форму и размеры заготовок. Благородные металлы и сплавы на их основе обрабатываются в холодном и горячем состояниях.

a



б



в

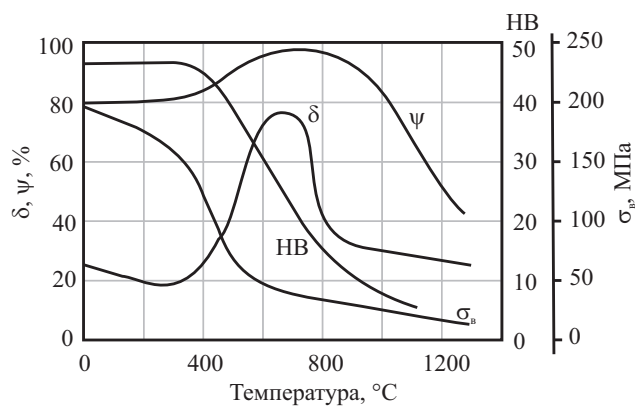


Рис. 5.7. Механические свойства благородных металлов в зависимости от температуры нагрева:

a — серебро, золото, родий, иридий; *б* — палладий; *в* — платина

Во время горячей деформации, при нагреве выше порога рекристаллизации, происходит достаточно полная рекристаллизация, но она, как правило, не имеет самостоятельного значения и является предшествующей холодной деформации. Но бывают исключения.

Во время горячей деформации возникает ряд нежелательных явлений, поэтому холодная пластическая деформация является основным этапом процесса производства изделий и полуфабрикатов из благородных металлов и сплавов. При этом обеспечивается высокое качество поверхности, значительная точность геометрических размеров с возможностью получения различных по величине и форме сечений. Величина усилий при холодной пластической деформации определяется показателями сопротивления сдвигу (пределом текучести $\sigma_{0,2}$, временным сопротивлением сдвигу σ_b) и их зависимостью от степени деформации.

Холодную пластическую деформацию обычно проводят с промежуточными отжигами, обеспечивающими разупрочнение. Величину суммарной деформации (от отжига до отжига) выбирают с учетом допустимого упрочнения (повышения сопротивления деформации и снижения пластичности).

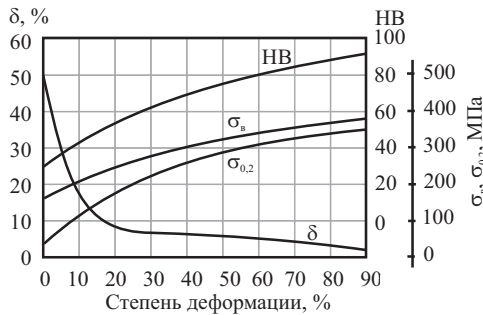
На рис. 5.8 приведены кривые зависимости сопротивления упругой и пластической деформации и характеристик пластичности от степени пластической деформации для чистых металлов.

Используя приведенные данные, можно выбрать необходимую степень деформации, чтобы получить заданную совокупность механических свойств изделия или полуфабриката.

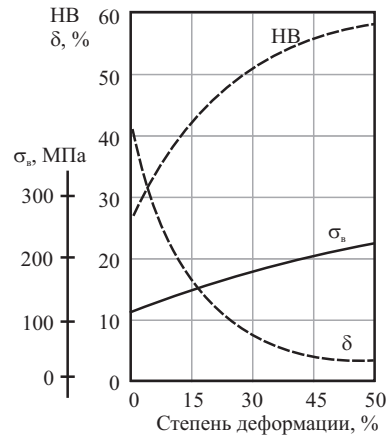
При рекристаллизационном отжиге происходит восстановление физико-механических свойств. Механические свойства металлов в зависимости от температуры рекристаллизационного отжига приведены на рис. 5.9 и 5.10.

Обычные технические металлы имеют поликристаллическое строение. При холодной пластической деформации поликристаллического тела происходит ориентировка определенных плоскостей и направлений кристаллов и появляется текстура. При волочении поликристаллических проволок из металлов с кубической гранецентрированной решеткой (серебро, золото, сплавы меди с серебром, палладий, платина) образуется двойная текстура с направлениями $[111]$ и $[100]$, параллельными оси проволоки (см. табл. 5.5). Распределение между этими направлениями различно.

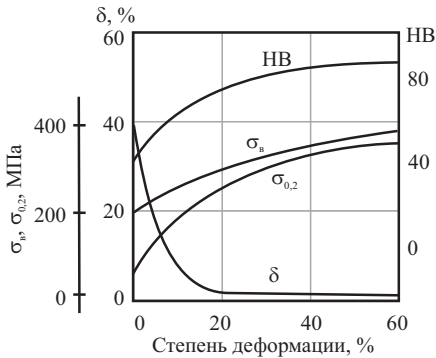
a



б



в



г

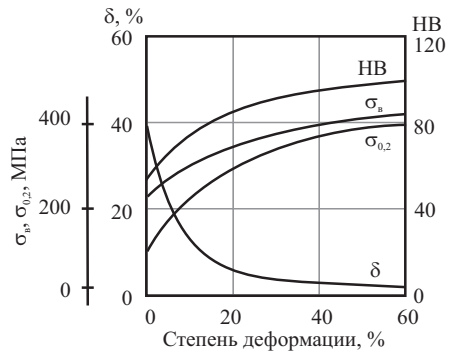


Рис. 5.8. Механические свойства металлов в зависимости от степени холодной деформации:

a — серебро; *б* — золото; *в* — палладий; *г* — платина

Текстура проволоки из эвтектических и других многофазных сплавов при незначительном различии сопротивления деформации фаз образуется в каждой фазе независимо друг от друга в соответствии с ее природой. При значительной разнице в сопротивлении деформации, а следовательно, и интенсивности течения каждой фазы благодаря взаимному влиянию текстура искажается и даже практически может отсутствовать.

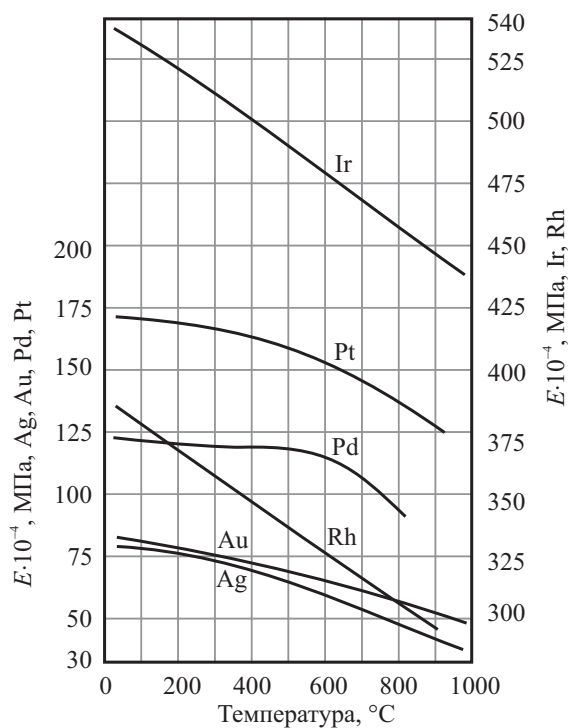


Рис. 5.9. Модуль Юнга металлов в зависимости от температуры нагрева

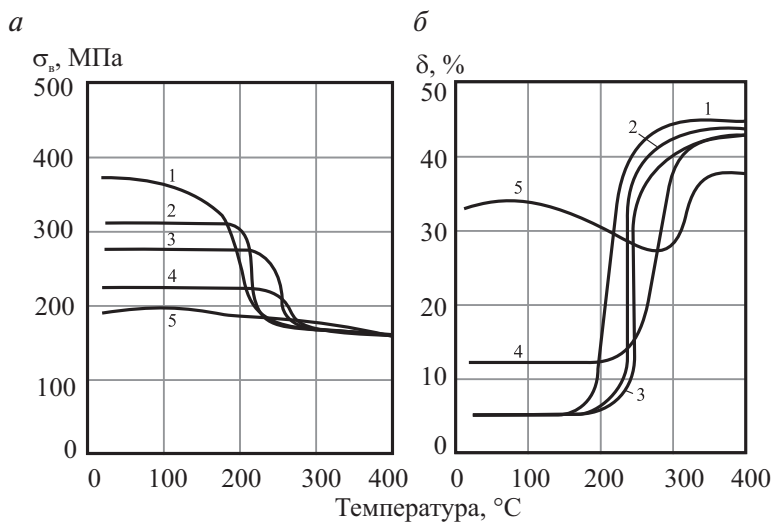


Рис. 5.10. Механические свойства металлов в зависимости от температуры рекристаллизационного отжига:

a — серебро; b — палладий; 1 — предварительная степень деформации 96 %; 2 — 60,5 %; 3 — 40,5 %; 4 — 16,5 %, 5 — 6 %

Таблица 5.5

Относительное количество ориентированных кристаллов

Металл	Количество ориентированных кристаллов, %	
	в направлении [100], параллельно оси проволоки	в направлении [111], параллельно оси проволоки
Медь	40	60
Золото	50	50
Серебро	75	25

Текстура плоской прокатки характеризуется кристаллографическими направлениями и плоскостями, параллельными соответственно направлению и плоскости прокатки.

Металлы с ГЦК решеткой (медь, алюминий, никель, серебро, золото, платина, сплавы золота с серебром) имеют преимущественную ориентировку плоскости типа $\{100\}$ и направления типа $\langle 112 \rangle$, параллельные соответственно плоскости и направления прокатки. Эта текстура может быть обозначена $(100) [\bar{1}12]$. При перекрестной прокатке степень упрочнения и соответственно упорядоченности уменьшается.

При низкой температуре отжига текстура деформации сохраняется или переходит в новую, например, у прокатанного серебра и сплавов золота с серебром текстура $(100) [\bar{1}12]$ переходит в $(113) [\bar{2}11]$. При высокой температуре отжига (у серебра при 800°C) текстура практически полностью уничтожается. При высокой степени деформации (выше 80 %) у золота и других металлов с ГЦК решеткой появляется после высокотемпературного отжига (с сильным ростом величины зерна) так называемая кубическая текстура рекристаллизации $(100) [001]$. Образование этой текстуры приводит к резкому росту анизотропии, понижению прочности и пластичности и повышению сопротивления коррозии.

Благодаря образованию волокнистой структуры и появлению текстуры создается анизотропия свойств. Данное обстоятельство необходимо учитывать при построении технологии дальнейшей обработки и эксплуатации. В частности, это ведет к неравномерности вытяжки и образованию так называемых фестонов, что вызывает повышенные отходы и может привести к браку. При вытяжке несимметричных изделий анизотропию учитывают при выборе направления осей заготовки относительно направления прокатки. Резко выраженная текстура повышает электропроводность, усиливает магнитные свойства в необ-

ходимых направлениях. Сопротивление сжимающим и растягивающим напряжениям больше в направлении волокна, чем поперек, сопротивление срезу больше поперек волокна и меньше вдоль волокна.

Появляющаяся текстура ведет к неравномерности электросопротивления в различных направлениях. На величину и особенно на устойчивость электросопротивления сильно влияет структурное состояние металла и сплава, а следовательно, способ и режим термической обработки. При нагреве электросопротивление восстанавливается в процессе возврата (рис. 5.11)

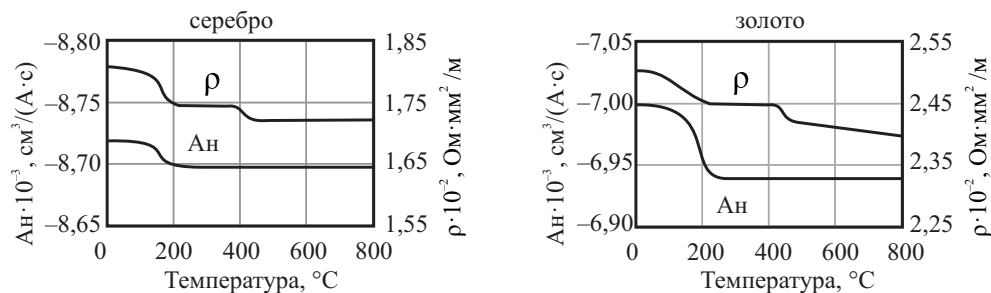


Рис. 5.11. Зависимость значений электросопротивления от температуры нагрева при отжиге серебра и золота

5.5. Сплавы благородных металлов

Строение и свойства сплавов, поведение при различных технологических процессах и в условиях эксплуатации определяются их химическим составом, т. е. содержанием заданных компонентов и примесей. Закономерности изменения свойств тесно связаны с типом диаграммы состояния и ее особенностями для каждой системы сплавов. Для выбора состава сплава и конкретного суждения о его свойствах наряду с диаграммой состояния необходимо иметь зависимость свойств (электросопротивления, ТЭДС, твердости, пластичности, теплового расширения и др.) от состава. Для ряда систем диаграммы состояния удобно совмещать с зависимостью свойств от химического состава. Такие диаграммы называются диаграммами физико-химического состояния.

Выбор сплавов, содержащих благородные металлы, во многом определяется их высокой стоимостью и дефицитностью. Наиболее ра-

ционально применять благородные металлы и их сплавы для ответственных деталей приборов и других изделий, если требуются особые свойства (или их совокупность), которыми не обладают черные или цветные металлы, сплавы и неметаллические материалы. К числу особых свойств относятся: постоянство удельного электросопротивления, стабильность изменения ТЭДС, магнитожестькость и др.

В табл. 5.6 представлены справочные данные абсолютной ТЭДС в различных сплавах золота с серебром.

Таблица 5.6

Абсолютная ТЭДС сплавов Au—Ag ϵ , мкВ/°C

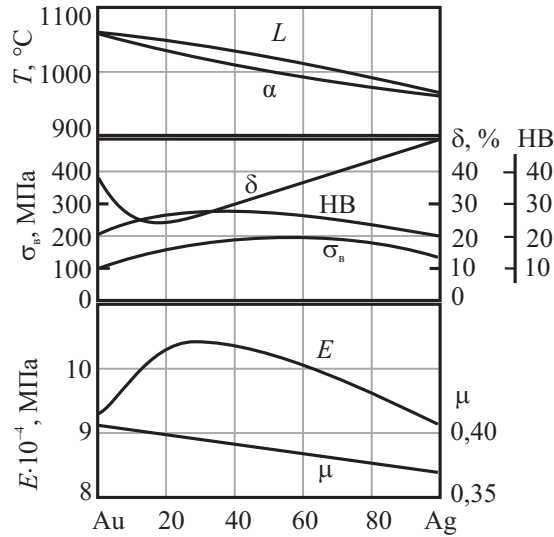
Ag, ат. %	Температура, °C									
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
10	0,02	0,23	0,44	0,65	0,87	1,08	1,29	1,50	1,71	1,92
20	-0,88	-0,74	-0,60	-0,46	-0,32	-0,18	-0,05	+0,09	+0,23	-0,36
30	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-1,84
40	-1,14	-1,20	-1,26	-1,31	-1,36	-1,42	-1,48	-1,53	-1,59	-1,65
50	-1,50	-1,56	-1,62	-1,68	-1,74	-1,81	-1,87	-1,94	-2,00	-2,05
60	-1,84	-1,84	-1,84	-1,84	-1,84	-1,84	-1,84	-1,84	-1,84	-1,84
70	-1,60	-1,60	-1,60	-1,60	-1,60	-1,60	-1,60	-1,60	-1,60	-1,60
80	-1,60	-1,59	-1,58	-1,57	-1,52	-1,40	-1,20	-0,98	-0,67	-0,35
90	-1,14	-1,08	-1,00	-0,89	-0,68	-0,20	0,70	1,60	2,5	3,4

Серебро и золото неограниченно растворимы в жидком и в твердом состояниях. Сплавы Au и Ag имеют высокую пластичность при холодной и горячей деформации во всем интервале концентраций (см. рис 5.12).

Сплавы серебра с медью ограниченно растворимы друг в друге, эвтектическое превращение протекает при температуре 779 °C (см. рис. 5.13). Эти сплавы при кристаллизации склонны к ликвации.

Ликвация значительно усиливается при введении никеля (многокомпонентные серебряные припой). Введение в серебро меди способствует окислению сплава при нагреве как с поверхности, так и во внутренних слоях за счет диффузии кислорода. Возникающие при окислении во время плавки или термической обработке в атмосфере, содержащей кислород, окислы меди резко снижают пластичность сплавов как в холодной, так и в нагретом состояниях, вызывая хладноломкость и красноломкость.

a



б

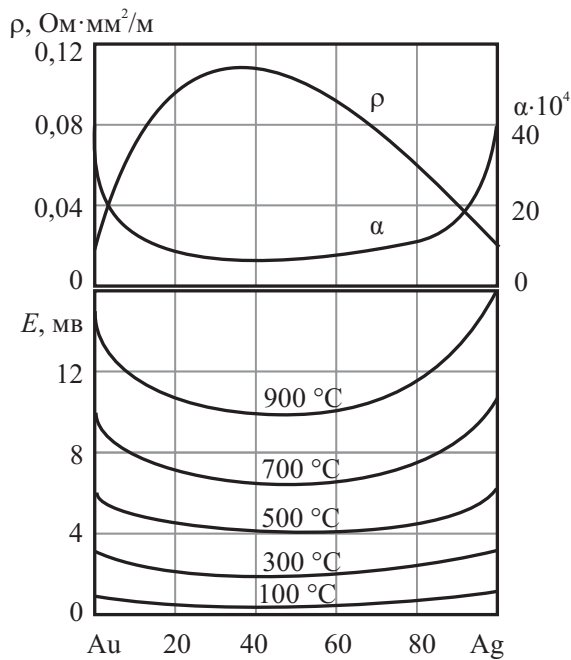


Рис. 5.12. Система Ag—Au:

a — диаграмма состояния, механические свойства, физические свойства; *б* — удельное электросопротивление и температурный коэффициент удельного электросопротивления, ТЭДС при различных температурах

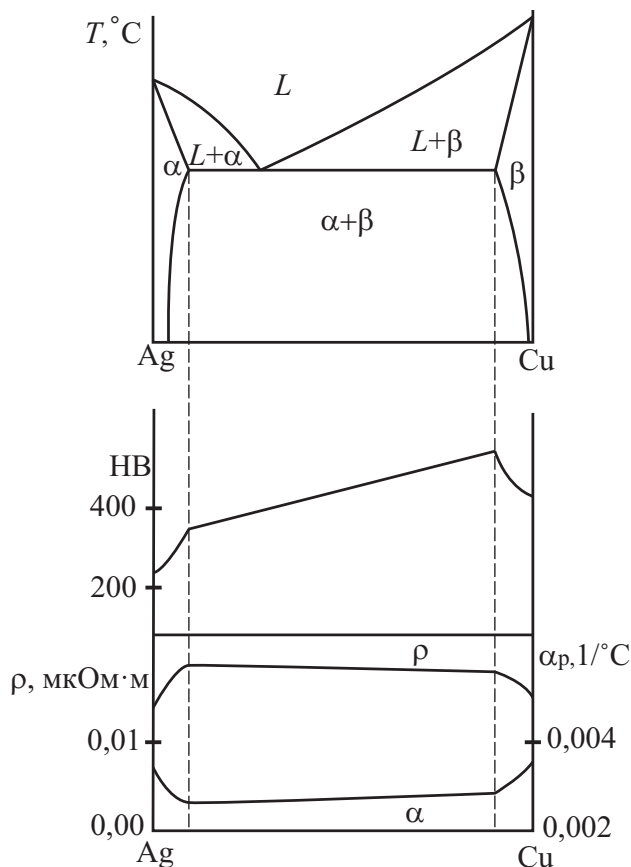


Рис. 5.13. Система Ag—Cu; диаграмма состояния; твердость НВ; удельное электросопротивление ρ и температурный коэффициент удельного электросопротивления α

При нагревании в окислительной атмосфере и последующем отбеливании (особенно многократных) поверхность сплава обогащается серебром. Это используется при эмалировании прозрачными эмалями. Примеси висмута, свинца и сурьмы в сплавах строго ограничиваются, т. к. вредно отражаются на обрабатываемости сплавов вследствие содержания в них меди.

Серебро и сплавы серебра с медью легко паяются (серебрянными припоями), свариваются, полируются, давая возможность получения изделий всевозможной формы с сильным блеском (большой отражательной способностью). Механические свойства сплавов системы Cu—Ag приведены на рис. 5.14.

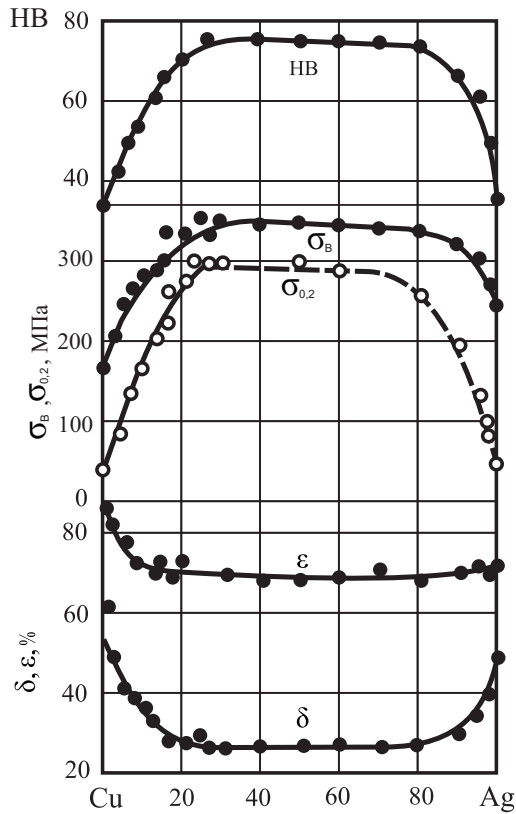


Рис. 5.14. Механические свойства сплавов системы Cu–Ag после рекристаллизационного отжига при температуре 650 °С

Серебро и палладий неограниченно растворяются друг в друге и после кристаллизации образуют непрерывный ряд твердых растворов. Свойства сплавов системы Ag–Pd после отжига и закалки представлены на рис. 5.15, температурная зависимость абсолютной ТЭДС — в табл. 5.7.

Таблица 5.7

Абсолютная ТЭДС сплавов палладия с серебром, ϵ , мкВ/°С

Ag, ат. %	Температура, °С												
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1120
10	–15,2	–19,8	–24,8	–29	–34	–39,1	–43,3	–46,8	–49,3	–51,3	–54,1	–56,2	–58,0
20	–18,2	–26,3	–34,0	–41	–46	–5,6	–54,7	–58,2	–60,8	–62,8	–64,7	–66,3	–67,7
30	–24,0	–34,0	–43,8	–52	–58	–63,0	–66,6	–69,6	–71,4	–72,7	–73,6	–74,5	–75,2
40	–33,6	–44,6	–53,4	–60	–66	–69,5	–72,4	–74,8	–76,8	–78,2	–79,7	–80,2	–81,5

Окончание табл. 5.7

Ag, ат. %	Температура, °C												
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1120
50	-29,4	39,0	-47,3	-53	-59	-62,6	-65,3	-67,3	-68,8	-70	71,2	-72,3	-73,5
60	-14	-20,7	-26,4	-32	-37	-41,2	-45,4	-49,4	-52,8	-56	-59	-62	-64,8
70	-7,4	-11,8	-15,8	-20	-23	-25,8	-28,7	-31,3	-33,7	-36	-38,2	-40,2	—
80	-6,8	-8,4	-10	-12	-13	-15	-16,6	-18,2	-19,8	-21,5	-23,2	—	—
90	-4,6	-4,8	-4,9	-5	-5,2	-5,4	-5,5	-5,6	-5,7	-5,9	—	—	—

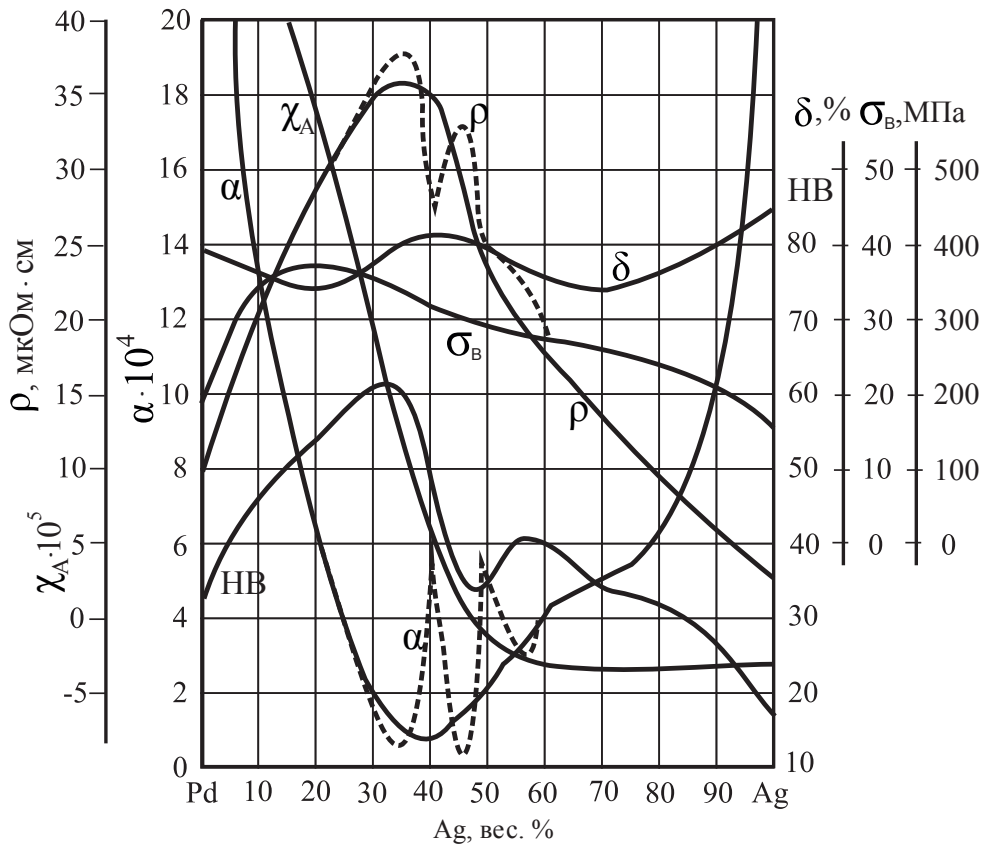


Рис. 5.15. Свойства сплавов системы Ag—Pd
(пунктирная линия — отжиг при 800 °C; сплошная линия — закалка от 1200 °C)

Сплавы серебра с платиной ограниченно растворимы друг в друге, образуя твердые растворы. Диаграмма системы Ag—Pd, а также свойства сплавов представлены на рис. 5.16. и в табл. 5.8.

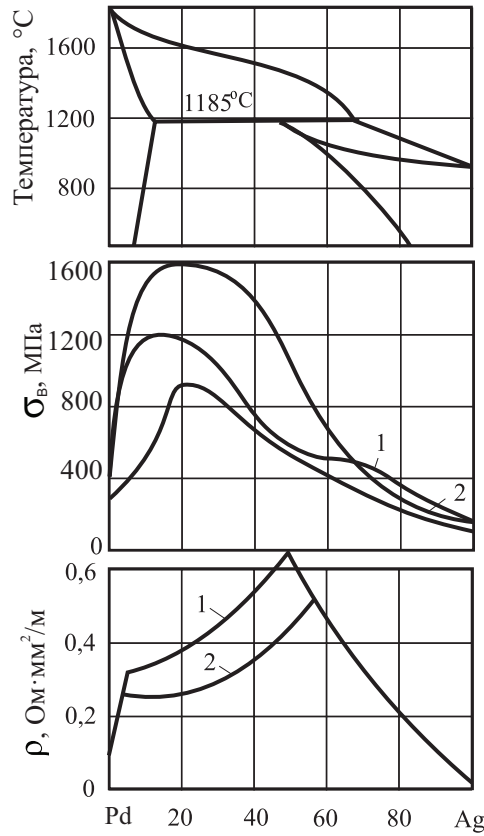


Рис. 5.16. Диаграмма состояния, временное сопротивление разрыву и удельное электросопротивление; 1 — закалка от 900 °С; 2 — отжиг

Таблица 5.8

Абсолютная ТЭДС сплавов платины с серебром, ε , мкВ/°С

Ag, ат. %	Температура, °С									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
5	-5,4	-8,0	-9,8	-10,6	0,87	1,08	1,29	1,50	1,71	-20,0
10	-5,5	-8,1	-9,9	-11	-12,9	-14,5	-16	-17,4	-18,8	-20,2
20	-6,6	-9,4	-11,6	-13,3	-15,2	-17,4	-19	-20,6	-22,2	-23,5
25	-7,9	-10	-13,4	-15,4	-17,3	-19,7	-22,1	-24	-25,7	-27,2
30	-10	-13,5	-16,2	-18,2	-20,5	-23,5	-26,1	-28,4	-30,4	-32
40	-9,2	-12,7	-15,5	-17,6	-20,1	-23,3	-26,1	-28,4	-30,4	-32,1
50	-12,5	-16,2	-19,5	-22,1	-25,2	-28	-30,1	-33,6	-36,4	-38,8
80	-10,7	-14,1	-17,2	-20,1	-22,6	-24,9	-28	-31,5	-35,4	-40,2
90	-7,4	-9,7	-11,6	-13	-14,4	-16,2	-17,9	-19,1		-23,2

Золото и медь в жидком состоянии взаимно растворимы в любых соотношениях (рис. 5.17). При кристаллизации сплава системы Au—Cu образуют непрерывный ряд твердых растворов с точкой минимума при 82 вес. % золота и $t = 884^\circ\text{C}$ и при 80 вес. % золота и $t = 889^\circ\text{C}$.

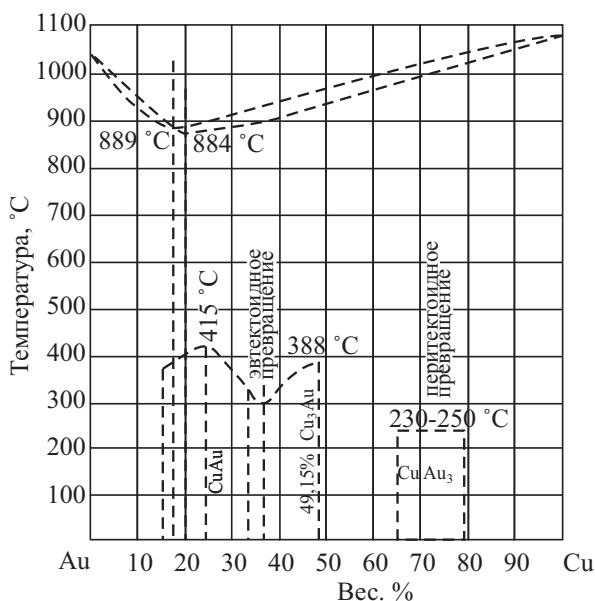


Рис. 5.17. Диаграмма состояния Au—Cu

Твердый раствор золото-медь имеет решетку гранецентрированного куба. Постоянная решетки изменяется в зависимости от состава аддитивно с незначительным положительным отклонением. При изучении системы Au—Cu академиком Курнаковым Н. С. и его сотрудниками была впервые установлена возможность упорядочения твердого раствора.

С понижением температуры образовавшийся после затвердевания твердый раствор меди и золота претерпевает превращения. На кривых изменения свойств сплавов Au—Cu в твердом состоянии обнаруживаются максимумы, которые соответствуют химическим соединениям Cu₃Au (50,85 вес. % Au) и CuAu (75,63 вес. % Au). Причиной этих реакций является тенденция к упорядочению расположения атомов с понижением температуры.

Процесс упорядочения с выделением фазы Курнакова Cu₃Au происходит в интервале концентраций от 37,5 до 52,5% Cu. Область

образования фазы Cu_3Au ограничена на диаграмме кривой с максимумом при температуре, согласно большинству исследований [Хансен], 388 ± 3 °С. Упорядочение расположения атомов и переход к фазе Cu_3Au происходит без изменения типа решетки: решетка ГЦК сохраняется.

Процесс упорядочения с образованием соединения CuAu происходит в интервале концентраций от 15 до 32,5 % Cu. Область образования CuAu ограничена на диаграмме кривой с максимумом при температуре, согласно большинству исследований, 415 ± 10 °С. Упорядочение расположения атомов сопровождается изменением типа решетки и выражается на рентгенограмме, помимо появления сверхструктурных линий, расщеплением части интерференционных линий твердого раствора. Определено, что упорядоченная фаза существует в двух модификациях: AuCuI и AuCuII .

Модификация AuCuI имеет тетрагональную решетку, а структура AuCuII является орторомбической и тесно связана с тетрагональной структурой AuCuI . Переход AuCuII в AuCuI происходит в узком интервале концентраций. Кривая, ограничивающая границы перехода из AuCuII в AuCuI , имеет максимум при температуре 385 ± 10 °С.

На технологию сплавов золота, содержащих медь (двойные, тройные и многокомпонентные), значительно влияет упорядочение в определенных интервалах концентраций. Вне этих интервалов сплавы Au—Cu и Au—Ag—Cu пластичны в горячем и холодном состоянии. Сплавы, в которых происходит упорядочение твердого раствора (Au—Cu и Au—Ag—Cu), необходимо отливать с высокой скоростью охлаждения (кристаллизации). Если упорядочение значительно ухудшает технологические характеристики (например, в области AuCu), то при промежуточной термической обработке с целью повышения пластичности и снижения сопротивления деформации производят закалку.

При термической обработке сплавов Au—Cu и Au—Ag—Cu желательна нейтральная или слабовосстановительная атмосфера (смесь окиси и двуокиси углерода, диссоциированный и неполностью сожженный аммиак, азот, инертные газы, вакуум).

Золото с платиной ограниченно растворимы друг в друге и имеют один тип кристаллической решетки — ГЦК. Диаграмма Pt—Au представлена на рис. 5.18, а также показано изменение удельного электросопротивления и твердости в зависимости от концентрации компонентов и видов термической обработки.

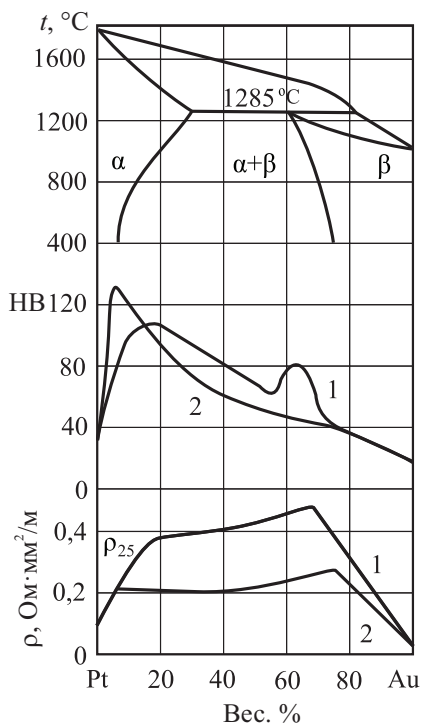


Рис. 5.18. Диаграмма состояния системы Pt—Au, удельное электросопротивление, твердость по Рудницкому:

1 — закаленные при $t = 1000^\circ \text{C}$; 2 — отожженные

Платина ($t_{\text{пл}} = 1773,5^\circ \text{C}$) с родием ($t_{\text{пл}} = 1966^\circ \text{C}$) образуют непрерывный ряд твердых растворов с очень узким интервалом кристаллизации. Температура плавления сплавов с увеличением содержания Rh повышается (до 25 вес. % Rh) вначале быстро, а затем медленно.

Сплавы платины с родием имеют высокую устойчивость в кислотах, царская водка (67 % HCl и 33 % HNO_3) незначительно действует на сплавы с содержанием Rh до 40 ат. % и практически не действует при большем содержании родия. Сплавы при получении азотной кислоты из аммиака являются более активными катализаторами, чем чистая платина.

С увеличением содержания родия обрабатываемость давлением ухудшается, сплавы с 30 % Rh и более практически не поддаются обработке давлением.

Сплавы, содержащие более 5 % родия, при нагревании в интервале от 750 до 1150°C окисляются. Сплавы, нагретые до температуры

1200 °С и выше и быстро охлажденные на воздухе или в воде, имеют неокисленную поверхность, т. к. окислы родия диссоциируют.

Платина и палладий имеют однотипные кристаллические решетки (ГЦК) с близкими по величине параметрами и образуют непрерывный ряд твердых растворов. При введении палладия температура плавления сплавов уменьшается. Кроме того, палладий в сплаве снижает термостойкость платины, ее химическую устойчивость и сопротивление коррозии.

Сплавы, содержащие до 25 вес. % Pd, не растворяются в кипящей азотной кислоте и не окисляются при нагревании. Сплавы Pt-Pd имеют высокую пластичность в горячем и холодном состоянии и обрабатываются по технологии, аналогичной технологии обработки чистых металлов.

Платина и железо неограниченно растворимы друг в друге. Из твердого раствора выделяются три фазы Н. С. Курнакова: Fe_3Pt , FePt и FePt_3 .

Фазы Fe_3Pt и FePt ферромагнитны, фаза FePt_3 — парамагнитна. Сплавы с 80–93 ат. % Pt проявляют ферромагнетизм при охлаждении до –100 °С. Термоэлектрические свойства сплавов аналогичны свойствам сплавов Fe–Ni (инвар). Сплавы, применяемые для постоянных магнитов, и другие упорядочивающиеся сплавы подвергаются холодной прокатке и волочению после закалки при 1200–1300 °С.

5.6. Тройные системы сплавов

Серебро—золото—медь. Диаграмма состояния тройных сплавов и горизонтальные сечения при различных температурах приведены на рис. 5.19 и 5.20.

После кристаллизации большая часть концентрационного треугольника занята тройным твердым раствором, кроме области, примыкающей к области механической смеси диаграммы серебро-медь. Образование зон Н. С. Курнакова AuCu и AuCu_3 определяется соотношением золота и меди, а Au_3Cu аналогично двойной системе золото-медь. Добавление серебра в сплавы с содержанием AuCu до 5 ат. % ведет к снижению критической точки — порядок — беспорядок примерно на 60 °С. При температуре отпуска 360–380 °С превращение проис-

ходит полностью. После отпуска при 360–380 °С образуется AuCuII, а при 300 °С — AuCuI. При дальнейшем увеличении содержания серебра превращение также протекает, но твердый раствор преобладает над сверхструктурой. В сплавах, содержащих более 30 ат. % серебра, превращение порядок — беспорядок практически отсутствует. Введение серебра в сплавы с соотношением AuCu₃ практически не изменяет температуру превращения. Свойства сплавов системы приведены на рис. 5.21–5.23.

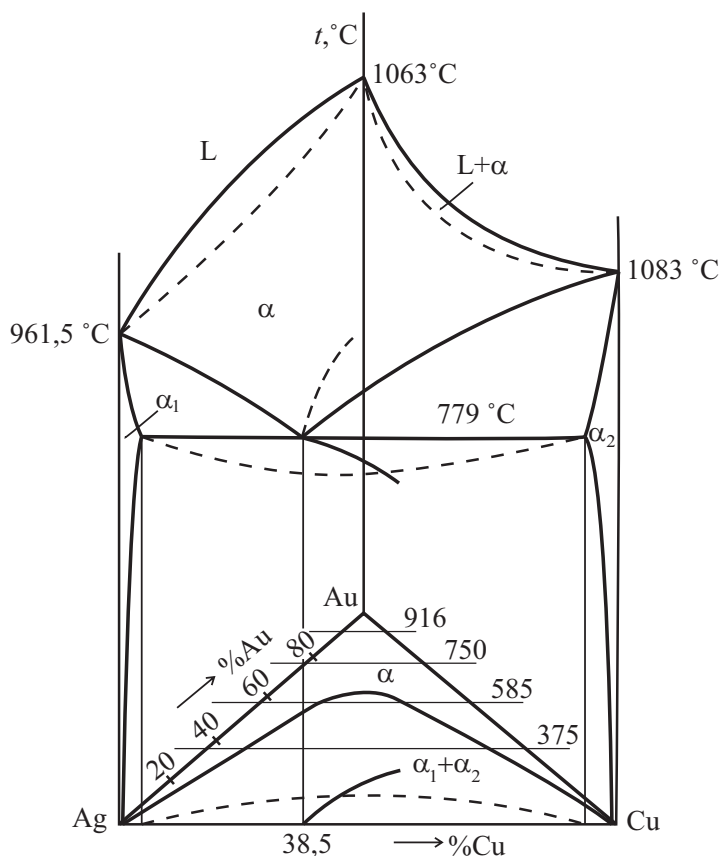


Рис. 5.19. Диаграмма состояния системы Au–Ag–Cu

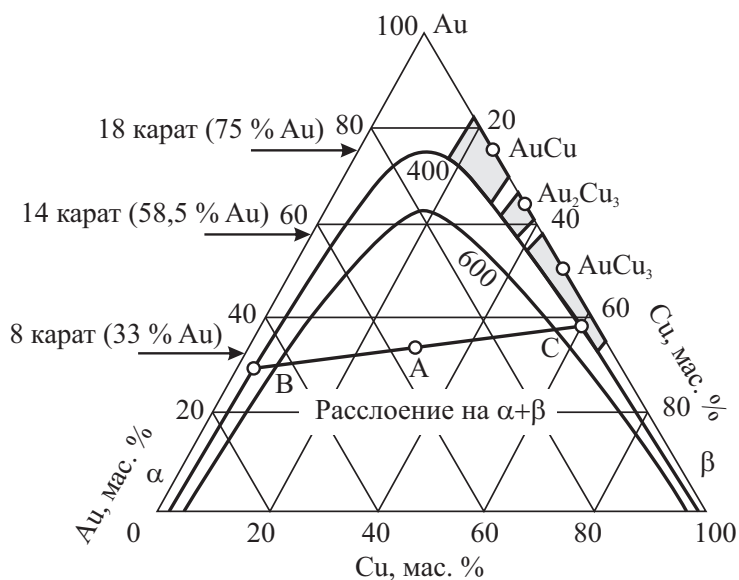


Рис. 5.20. Изотермические сечения в системе Ag–Au–Cu при различных температурах

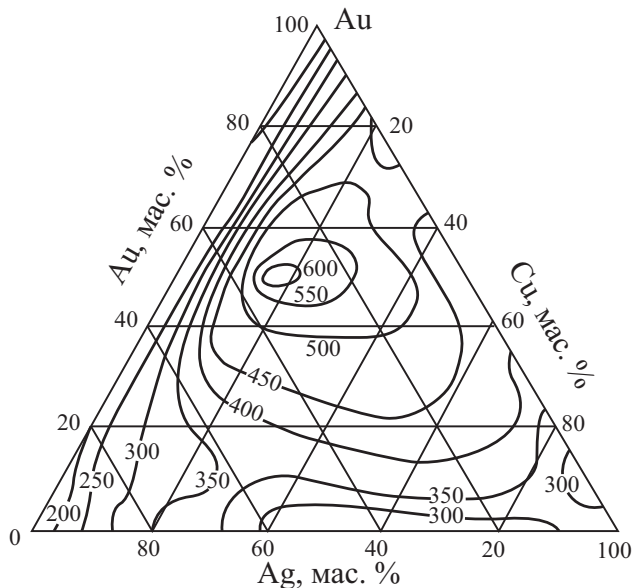


Рис. 5.21. Изменение временного сопротивления разрыву σ_b сплавов системы Au–Ag–Cu при комнатной температуре

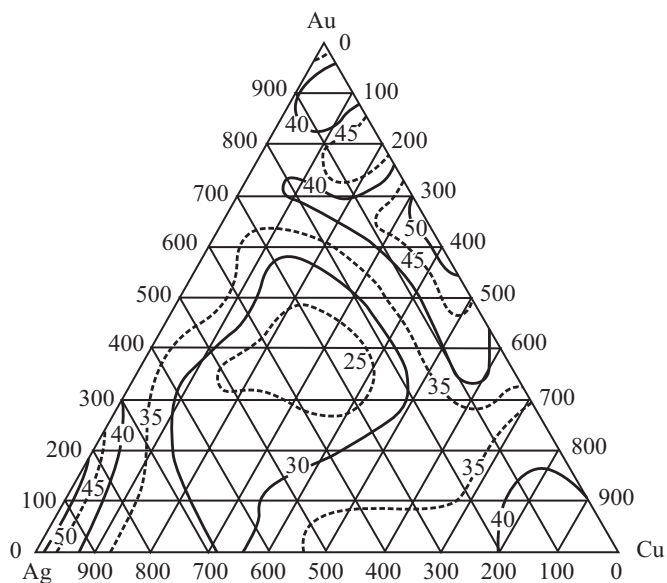


Рис. 5.22. Изменение относительного удлинения δ , %, сплавов системы Au–Ag–Cu при комнатной температуре

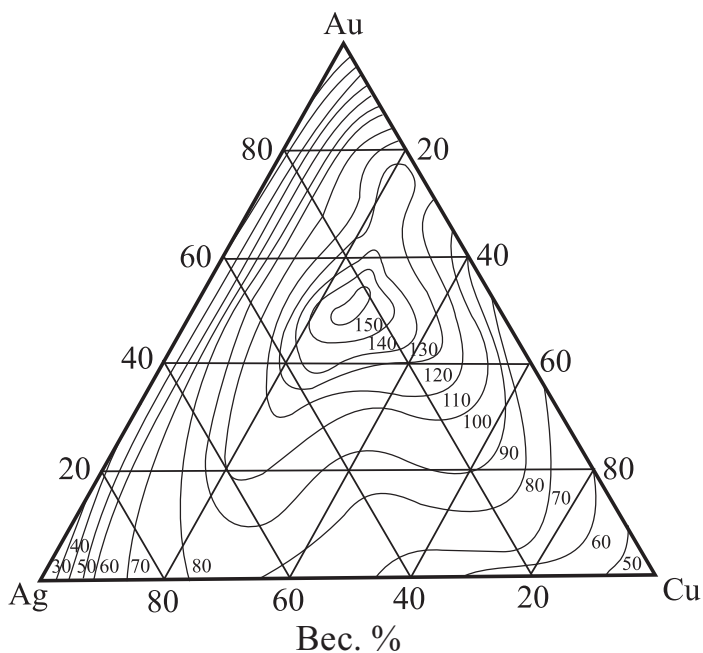


Рис. 5.23. Изменение твердости по Бринеллю НВ сплавов системы Au–Ag–Cu при комнатной температуре

Согласно рис. 5.24 и 5.25 наилучший комплекс механических свойств имеют сплавы, содержащие 58,5 % золота.

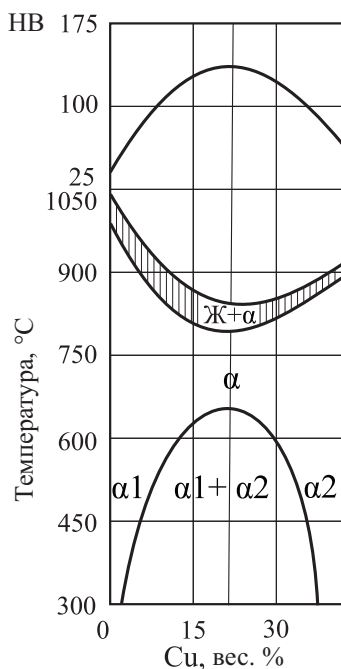


Рис. 5.24. Политермический разрез и твердость по Бринеллю при содержании Au = 58,5 %

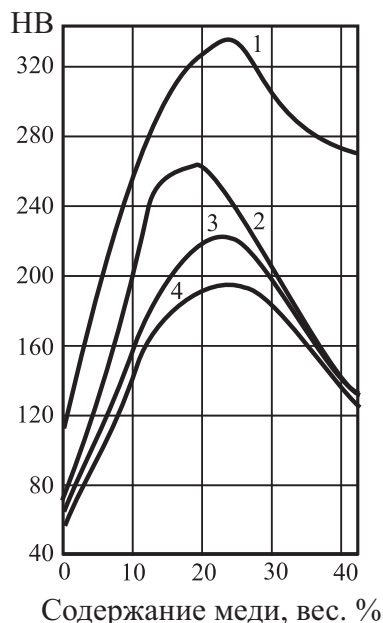


Рис. 5.25. Твердость сплавов, содержащих 58,5 % золота в различных состояниях:
1 — деформированное; 2 — отжиг при 600 °C; 3 — отжиг при 700 °C; 4 — закалка от 650 °C

5.7. Особенности производства сплавов

Серебро и серебряные сплавы плавят в высокочастотных печах, горнах и электрических печах сопротивления. Плавку ведут в графитовых тиглях при условии отсутствия платиновых металлов, железа, кобальта и никеля в значительных количествах. При плавке серебра и серебряных сплавов (без летучих компонентов) рекомендуется восстановительная атмосфера: смесь окиси и двуокиси углерода. Для этого используют уголь в качестве покровного флюса. Литье производится с направленной кристаллизацией и высокой скоростью охлаждения

в изложницах с открытой стенкой. Многокомпонентные сплавы с высокой жидкотекучестью (припой) можно отливать в чугунные изложницы с естественным охлаждением.

Серебро на воздухе при нагревании не окисляется, но незначительно растворяет кислород. Сплавы с содержанием более 2–3 % цинка, кадмия и других аналогичных по свойствам компонентов отжигают в слабоокислительной или окислительной атмосфере.

Золото и золотые сплавы плавят на том же оборудовании, что серебро и серебряные сплавы. Золото не растворяет водород и не взаимодействует с ним и незначительно растворяет кислород. Атмосфера и флюсы при плавке определяются свойствами легирующих компонентов. При плавке тройных сплавов золото-серебро-медь применяют покров из угля (восстановительная атмосфера из смеси окиси и двуокиси углерода).

Сплавы серебра и золота ответственного назначения с повышенными требованиями к содержанию примесей и особенно газов плавят и отливают в вакууме, а при наличии летучих компонентов и особенных требований к стабильности химического состава — в эвакуированных кварцевых ампулах.

Золото легко сваривается любыми методами и паяется золотыми припоями без флюса. Золотые сплавы паяются золотыми припоями, хорошо полируются, давая изделиям с сильным блеском разнообразные цвета и оттенки (в зависимости от содержания меди и серебра).

Платину, палладий и сплавы на их основе плавят в высокочастотных печах. Платина, палладий и сплавы на их основе, содержащие другие платиновые металлы, а также серебро, железо, никель, кобальт, имеют низкие литейные свойства, склонны к сильному поглощению газов, что ведет к снижению и нестабильности физико-механических свойств и появлению поверхностных дефектов (пен, пузырей и т. п.). В связи с этим плавка и литье этих металлов связаны с усложнением технологического процесса и необходимостью очень тщательного его соблюдения.

Плавку и литье в наиболее ответственных случаях (в частности, сплавов платины с родием) ведут в вакууме.

При плавке и литье сплавов с платиной, палладием, серебром и никелем необходимо предотвращать поглощение кислорода и других газов, а при производстве слитков сплавов, содержащих палладий, кобальт и особенно никель, — серы.

Сплавы благородных металлов в зависимости от их свойств и назначения подвергают различным видам обработки давлением как в горячем, так и холодном состоянии. Отличительными особенностями сплавов на основе платины и палладия по сравнению со сплавами на основе серебра и золота являются их вязкость и высокий коэффициент трения при пластической деформации. Это ведет к тому, что при обработке давлением происходит налипание металла на инструмент, а трудоемкость обработки резанием, шлифовки и полировки значительно увеличивается. Для снижения коэффициента трения и предохранения от налипаний в некоторых случаях поверхность заготовки покрывают медью, а если медь нежелательна, то серебром. Положительные результаты дает введение (раскисление) кадмия, если это допустимо по техническим требованиям к продукции.

Холодная деформация из-за накопления остаточных напряжений вызывает по сравнению с равновесным рекристаллизованным состоянием повышение растворимости в агрессивных средах и понижение сопротивления коррозии. Несмотря на достаточно высокую химическую стойкость, в ряде случаев может происходить коррозионное растрескивание деформированных (неотожженных) изделий из сплавов драгоценных металлов. К числу таких сплавов относятся сплавы золото-медь и золото-серебро-медь. Места концентрации остаточных напряжений на полуфабрикатах и изделиях из этих сплавов, практически не подвергаясь общей коррозии, растрескиваются при контакте с ртутными соединениями, парами соляной кислоты, концентрация которых может быть сравнительно невелика. Холодная деформация ускоряет процесс распада твердых растворов, ведет к разрушению дальнего порядка в расположении атомов. Так, сплав состава AuCu_3 в упорядоченном состоянии (фаза Н. С. Курнакова) после холодной деформации с обжатием более 60 % становится разупорядоченным.

Промежуточную продукцию, готовые полуфабрикаты и изделия подвергают различным видам термической обработки: отжигу, закалке и отпуску. Термическая обработка в сочетании с пластической деформацией создает широкие возможности для получения заданных физико-химических и механических свойств (магнитных характеристик, электросопротивления, ТЭДС, величины зерна, модуля упругости и др.).

При применении холодной деформации по сравнению с горячей достигается большая стабильность свойств. Наиболее распространена

термическая обработка с целью разупрочнения после холодной деформации: она может быть промежуточной для снятия упрочнения после предыдущей холодной деформации (прокатки, волочения, штамповки и т. п.) и возможности дальнейшей обработки и окончательной для полуфабрикатов и изделий, выпускаемых в мягком состоянии. Чистые металлы и сплавы в виде твердых растворов, в которых при нагревании до температур разупрочнения не происходит превращений, подвергают отжигу первого рода. Наряду с рекристаллизацией в некоторых случаях для готовых полуфабрикатов применяют низкотемпературный отжиг (возврат). В этом случае прочностные характеристики снижаются незначительно, но повышается пластичность, а главное, снимаются зональные остаточные напряжения деформации, которые могут быть причиной коробления, снижения химической устойчивости и коррозионного растрескивания. Необходимые сочетания характеристик прочности и пластичности можно получить выбором степени деформации или температуры отжига; суммарная величина характеристик (при любой заданной) больше при выборе режима отжига.

При нагревании в атмосфере, содержащей кислород, сплавы серебра, золота, платины и палладия с медью (3–5 % и более) окисляются. Окисляются в некотором интервале температур сплавы, содержащие в значительных количествах палладий и родий. Окисления не происходит, если нагреть до температур, при которых окислы палладия и родия диссоциируют, а затем закалывать.

Ряд сплавов представляют собой однофазные твердые растворы только в некотором интервале высоких температур. При медленном охлаждении эти сплавы подвергаются превращениям: образование фаз Н. С. Курнакова, распад твердого раствора по перитектическим и эвтектическим реакциям и вследствие уменьшения растворимости при падении температуры и т. д. Образование фаз Н. С. Курнакова, имеющих обычно более низкие технологические показатели, чем исходные твердые растворы, происходит в сплавах золота с медью, золота с медью и серебром (часовые корпуса, ювелирные, художественные и другие изделия), платины с иридием (контакты и др.), платины с железом и кобальтом (постоянные магниты, постоянные электросопротивления и др.). В этом случае для повышения пластичности и уменьшения сопротивления деформации рекристаллизацию ведут в температурном интервале устойчивого существования твердого раствора (не менее чем на 30–50 °С выше точки превращения), а затем проводят за-

калку. В некоторых случаях закалка и последующий отпуск являются заключительной операцией технологического процесса (сплавы для постоянных магнитов, тензометров и потенциометров, пружинящих контактов, фильер для искусственного волокна, тонкостенных часовых корпусов и др.).

Большой интерес представляет изменение физико-механических свойств при термической обработке, связанной с переходом твердого раствора в фазу Курнакова. С явлением упорядочения, впервые открытым Н. С. Курнаковым, связан ферромагнетизм сплавов Pt–Cr, Pt–Co, Pt–Fe и др.

При отпуске сплавов AuCu₃, Cu₃Pd диамагнитная восприимчивость возрастает, а сплава AuCu уменьшается, электрическое сопротивление тоже падает. Модуль упругости с упорядочением возрастает в сплавах AuCu₃ и Cu₃Pd и уменьшается в сплавах AuCu и CuPd.

5.8. Сплавы с особыми свойствами

В современной технике (в производстве точных измерительных и регулирующих приборов и других средств автоматизации, химической и других отраслях промышленности) в ряде случаев требуется применение металлов и сплавов с особыми физико-химическими и механическими свойствами. К числу особых свойств относятся:

- отсутствие износа (опоры измерительных приборов);
- постоянство электросопротивления (потенциометры);
- сильное и постоянное изменение электросопротивления в зависимости от температуры (термометры сопротивления);
- сильное и постоянное изменение электродвижущей силы в зависимости от температуры (термопары);
- высокая коэрцитивная сила и остаточная индукция (постоянные магниты);
- низкая эрозия в сочетании с комплексом других свойств (электрические контакты);
- способность служить катализаторами химических реакций.

Катализаторы из платины и палладия применяют в компактном, губчатом и коллоидном состояниях, в виде черни, а также проволоки, фольги и сетки. Катализаторы из сплавов платины с родием

(Pt + 7,0 % Rh) и платины с родием и палладием (Pt + 3,0 % Rh + 4,0 % Pd) изготавливают в виде сетки.

Опоры осей приборов — это иглы, опоры игл компасов и других вращающихся частей точных измерительных и регулирующих приборов практически не должны изнашиваться при заданных условиях работы. Поэтому необходимо, чтобы материал сочетал особо высокие показатели твердости, сопротивления истиранию и сопротивления коррозии.

Обычно применяют природный осмистый иридий в виде зерен диаметром 0,8–1,0 мм. Плавленные наконечники для приборов, а также «вечных перьев» изготавливают из сплавов Os–W–Co, Os–W–Ni, Ru–W–Ni и Ru–W–Co. Природные зерна и плавленные шарики припаивают серебряным или золотым припоем или приваривают (на конденсаторных сварочных аппаратах) к основе опор приборов или к перьям самописцев, авторучек и т. п.

Термометры сопротивления. Наиболее точно температуру измеряют с помощью платинового термометра сопротивления. Для этого используют платину особо высокой чистоты — для термометров первого класса допускается отклонение $\pm 0,05\%$ и второго класса $\pm 0,1\%$.

Электрические постоянные сопротивления. Сплавы на основе благородных металлов (в сравнении с манганином, константаном и др.) используют в потенциометрах и других подобных элементах электрических приборов, т. к. они должны обладать постоянством электросопротивления в условиях эксплуатации. Сплавы применяют в виде пружинок, спиралей тонкой и тончайшей проволоки, поэтому они должны сочетать высокую пластичность при холодной деформации с заданными физико-механическими свойствами после термической обработки (отпуска).

Термопары. Температуры в широком интервале (от 0 до 2000 °C) измеряют со значительной точностью в лабораторных и производственных условиях с помощью термоэлектрического пирометра. Наиболее высококачественные термопары по жаростойкости, стойкости к окислению, взаимодействию с окружающей средой, стабильности и плавности изменения ТЭДС изготавливают из платины и сплавов на основе платины с родием и иридием. Величина показаний, их точность и стабильность сильно зависят от чистоты металла и сплава. Для обеспечения высокой точности и надежности показаний каждую термопару необходимо градуировать в паре с гальванометрами.

Термопары с платиной с сплавами платины и родия наиболее устойчивы в защитной армировке из окиси алюминия. Недопустимо использование их в условиях, где возможен контакт с твердым углеродом, кремнием и кренеземом, фосфором и его соединениями.

Электрические контакты ответственного назначения, если требуется надежность и долговечность, отсутствие окисления и потускнения, малая испаряемость и высокая термическая стойкость, изготавливают обычно из благородных металлов (серебра, золота, платины и палладия) и их сплавов.

Серебро в чистом виде и в сплавах широко применяют как контактный материал в электротехнике, радиоэлектронике и т. п. Серебро имеет максимальную среди металлов тепло- и электропроводность, высокую кислотоупорность и отличную деформируемость.

Недостатком серебра как контактного материала является незначительная твердость, низкая температура плавления и склонность к образованию непроводящих (в технике слабых токов) слоев сульфида серебра на поверхности в присутствии серы в окружающей среде. В некоторых случаях из-за низкой твердости и легкоплавкости серебряные контакты свариваются и при постоянном токе образуют пики и кратеры.

Для контактов наиболее целесообразно использовать плакированные или покрытые гальваническим путем (толщина слоя серебра 5–20 мкм) цветные металлы и сплавы (медь, латунь фосфористая, бериллиевая и др. бронзы). Твердость гальванопокрытий из драгоценных металлов приведена в табл. 5.9.

Таблица 5.9

Твердость по Бринеллю гальванопокрытий из драгоценных металлов

Металл	Ag	Au	Rh	Pd	Pt
НВ, МПа	70–1000	500–700	5000–7000	2000–2500	4000–5000

Добавление меди к серебру повышает твердость, стойкость к износу, незначительно снижает электропроводность и уменьшает кислотоупорность. Наиболее высокие свойства имеет сплав с 3 % Cu (твердое серебро). Иногда применяют сплавы с 5, 10 и 25 % Cu.

Введение кадмия в серебро предотвращает образование световой дуги и повышает склонность к сварке, лучшие результаты дает окись кадмия.

Добавка 0,1 % Ni к серебру измельчает зерно Ag, что снижает его склонность к сварке. Контакты с 10, 20, 30 и 40 % Ni изготавливают

спеканием. Никель не растворяется в серебре, и поэтому тепло- и электропроводность остаются высокими. Подобные сплавы применяются для контактов, реле, регуляторов напряжения и переключателей максимального тока.

Серебро с углеродом выдерживает высокие токи короткого замыкания без сваривания, но имеют незначительную стойкость к обгоранию. Ее можно повысить введением вольфрама и никеля.

5.9. Припой

Для соединения частей деталей и узлов машин, инструмента, приборов и других изделий в ряде случаев применяют пайку. При пайке место соединения деталей (или целиком) нагревают и зазор между ними заполняют расплавленным металлом или сплавом с припоем с более низкой температурой плавления (на 50–60 °С).

При охлаждении частей деталей припой кристаллизуется и соединяет их в одно целое.

Рассмотрим состав и свойства припоев и особенности пайки, если применяют благородные металлы и сплавы. На производство припоев расходуется серебро, золото, платина и палладий.

Чистое серебро в качестве припоя применяют весьма ограниченно: при соединении сплавов железо-никель с керамикой (предварительно покрытой по месту соединения железом и кобальтом); для электролитического нанесения по детали радиолокационных волноводов; на медные, латунные, бронзовые детали при производстве электрических контактов и т. п. Серебро вводят в свинцовые и медно-фосфористые припои для повышения прочности паяных соединений (на основе свинца), улучшения растекаемости припоя, увеличения прочности и пластичности (на основе медно-фосфористых). Медно-фосфористые припои с добавлением серебра лучше обрабатывать давлением, их применение обеспечивает высокое качество пайки медных сплавов в защитной атмосфере (без флюса).

В современной технике и производстве ювелирных и художественных изделий широко применяют припои (сплавы с большим содержанием или на основе серебра). Они имеют высокие технологические и эксплуатационные свойства, хорошо растекаются и смачивают по-

верхность, обеспечивают высокую прочность при обычных, а также ударных, длительных переменных нагрузках и вибрации, имеют высокое сопротивление коррозии.

Все серебряные припои по составу можно разделить на три основные группы: двойные (Ag–Cu), тройные (Ag–Cu–Zn) и многокомпонентные.

Двухкомпонентные припои серебра, содержащие 50–72 % Ag, имеют низкое удельное электросопротивление, не содержат испаряющихся при нагреве элементов и могут быть применены для пайки вакуумной аппаратуры. Они пригодны для пайки без флюса и защитной атмосферы.

Трехкомпонентные припои серебро-медь-цинк в широком диапазоне по составу имеют высокую жидкотекучесть и хорошо смачивают соединяемые поверхности. Припои обладают достаточно высокой обрабатываемостью в холодном состоянии, и из них можно получить ленту и проволоку. Часть тройных припоев можно подвергать горячей прокатке и прессованию.

Многокомпонентные припои на основе тройных содержат кадмий, никель и марганец и вытесняют трехкомпонентные. Введение кадмия в припой снижает температуру плавления, увеличивает жидкотекучесть, обеспечивая прочное и пластичное соединение. Температурные интервалы кристаллизации припоев различных систем показаны на рис. 5.26.

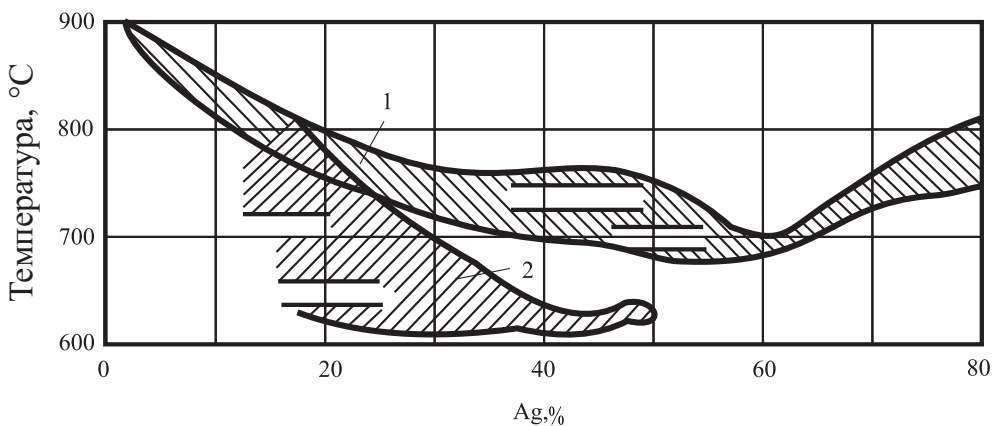


Рис. 5.26. Температурная область кристаллизации припоев:

1 — Ag–Cu–Zn; 2 — Ag–Cu–Zn–Cd

Наилучшие характеристики из системы Ag—Cu—Zn—Cd свойственны припоям с 40–50 % Ag.

Некоторые серебряные припои, кроме Cu, Zn и Cd, содержат и другие элементы — Mn, Ni, Si. Олово по своему действию в серебряных припоях подобно кадмию и цинку, но их можно использовать для пайки вакуумных приборов. Никель увеличивает смачиваемость и ускоряет затекание припоя в зазор, но вводить его надо обязательно при наличии меди в припое.

К числу особых требований к припоям относится жаропрочность. Так, например, крепление пайкой твердосплавного инструмента должно обеспечивать прочность до 400–450 °С, а деталей реактивной техники до 900–1000 °С. В качестве жаропрочных припоев применяют сплавы серебра с марганцем и в особо ответственных случаях припои на основе золота, палладия и платины. Жаропрочными припоями могут служить сплавы системы Au—Cu—Ni, где компонентами припоев служат обычно серебро, олово, никель, медь, а также индий ($t_{пл} = 180$ °С).

Изделия из благородных металлов, в том числе часовые корпуса, ювелирные и другие художественные изделия, паяют исключительно припоями на основе соответствующих благородных металлов. Части изделий из серебра и его сплавов соединяют серебряными припоями, а из золота и его сплавов — золотыми.

К припоям, применяемым в ювелирном деле, наряду с обычными требованиями (прочность и пластичность соединения, коррозионная устойчивость, растекаемость и т. п.) предъявляются специфические требования:

- 1) припой по цвету не должен заметно отличаться от цвета соединяемых деталей (особенно при наружной сварке);
- 2) содержание соответствующего драгоценного металла в припое должно соответствовать (или быть близким) содержанию этого металла (пробности) в изделии.

Припои содержат обычно золото, серебро и медь (так же как и изделия), к которым для получения необходимых свойств добавляют цинк, кадмий и олово. Цвет сплава регулируют относительным содержанием серебра. Введение цинка и олова меньше осветляют сплав, чем кадмий. Кадмий вводят до 13 %, олова до 3 %. Наилучший результат получается при применении припоя системы Au—Ag—Cu—Zn—Sn.

Библиографический список

1. Златкина, А. С. Структура металлов и методы ее исследования. Кристаллизация металлов. Двойные сплавы : учебное пособие / А. С. Златкина, Ю. Л. Кириллов. — Свердловск : изд. УПИ им. С. М. Кирова, 1978. — 80 с.
2. Бокштейн, С. З. Строение и свойства металлических сплавов / С. З. Бокштейн. — Москва : Металлургия, 1971. — 496 с.
3. Гуляев, А. П. Металловедение / А. П. Гуляев. — Москва : Металлургия, 1986. — 544 с.
4. Avner, H. Sidney, H. Introduction to physical metallurgy / Sidney H. Avner. Second Edition. — Delhi : Tata McGraw-Hill Edition, 1997. Twentieth reprint, 2007. — 696 p.
5. Захаров, А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А. М. Захаров. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва : Металлургия, 1990. — 240 с.
6. Новиков, И. И. Металловедение, термообработка и рентгенография / И. И. Новиков, Г. Б. Строганов, А. И. Новиков. — Москва : МИСиС, 1994. — 480 с.
7. Лившиц, Б. Г. Металлография / Б. Г. Лившиц. — Москва : Металлургия, 1990. — 236 с.
8. Физическое металловедение : учебник для вузов / С. В. Грачев, В. Р. Бараз, А. А. Богатов, В. П. Швейкин. — 2-е изд., перераб. и доп. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009. — 548 с.
9. Мозберг, Р. К. Материаловедение : учебное пособие / Р. К. Мозберг. — 2-е изд., перераб. — Москва : Высш. шк., 1991. — 448 с.
10. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочник / О. А. Банных [и др.]. — Москва : Металлургия, 1986. — 440 с.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т.: Т. 1 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. — Москва : Машиностроение, 1996. — 992 с.

12. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т.: Т. 2 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. — Москва : Машиностроение, 1997. — 1024 с.
13. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т.: Т. 3 / под ред. Н. П. Лякишева. — Москва : Машиностроение, 2001. — 872 с.



МАЛЬЦЕВА ТАТЬЯНА ВИКТОРОВНА

Доцент кафедры металловедения УрФУ, кандидат технических наук. Основное научное направление — разработка составов и упрочняющих технологий высокопрочных сталей и сплавов. Ряд работ посвящен изучению поверхностного упрочнения изделий за счет комплексной химико-термической обработки и лазерного воздействия. Автор более 150 печатных работ, имеет 5 патентов на изобретения.



ОЗЕРЕЦ НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА

Доцент кафедры металловедения УрФУ, кандидат технических наук. Основное научное направление — разработка составов и упрочняющих технологий высокопрочных сталей и сплавов аустенитного класса для приборостроения, специального машиностроения и медицины. Автор более 100 научных трудов, имеет 3 патента на изобретение.



ЛЕВИНА АННА ВЛАДИМИРОВНА

Доцент кафедры металловедения УрФУ, кандидат технических наук. Основное научное направление — разработка составов и упрочняющих технологий высокопрочных сталей и сплавов аустенитно-ферритного класса для приборостроения и специального машиностроения. Автор более 30 научных трудов, имеет 3 патента на изобретение.



ИШИНА ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА

Доцент кафедры металловедения УрФУ, кандидат технических наук. Научные интересы связаны с разработкой оптимального состава конструкционных сталей с различной степенью стабильности аустенита, обеспечивающих сочетание повышенных прочностных свойств и характеристик трещиностойкости. Автор более 30 печатных работ. Награждена почетной грамотой администрации города Екатеринбурга.